



Etude des propriétés diélectriques et structurales de monocristaux et céramiques de structure TTB

Pierre Heijboer

► To cite this version:

Pierre Heijboer. Etude des propriétés diélectriques et structurales de monocristaux et céramiques de structure TTB. Matériaux. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0096 . tel-01333845

HAL Id: tel-01333845

<https://theses.hal.science/tel-01333845>

Submitted on 20 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Pierre Heijboer

**Etude des propriétés diélectriques et structurales de
monocristaux et céramiques de structure TTB**

Sous la direction de : M. Michaël Josse et M. Matias Velázquez

Soutenue publiquement le 20 Juin 2014 à l'ICMCB de Bordeaux

Après avis de :

M. Maglione, Mario
M. Ye, Zuo-Guang
M. Caignaert, Vincent
Mme. Pinsard-Gaudart, Loreynne
Mme. Porcher, Florence

Directeur de recherche-ICMCB, Bordeaux
Professeur-SFU University, Vancouver
Professeur-CRISMAT, Caen
Chargée de recherche-LPCES, Orsay
Maître de conférence-LLB, Saclay

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice

Remerciements

J'adresse mes remerciements en premier lieu M. Claude Delmas, directeur de l'institut de la Matière Condensée de Bordeaux lors de mon arrivée, pour m'avoir accueilli en son sein. Je tiens ensuite à remercier M. Mario Maglione, nommé directeur de l'institut pendant ma thèse. Dans le même ordre d'idée, et ce malgré son extrême impalpabilité, je remercie l'Agence Nationale de la Recherche pour son soutien financier sans quoi certaines actions du quotidien, paraissant banales, auraient été impossibles.

Mes sincères remerciements à M. Zuo-Guang Ye ainsi que M. Vincent Caignaert pour avoir accepté de rapporter ce travail, notamment dans les délais très courts qui leur avaient été imposés. Je remercie également sincèrement les autres membres de mon jury de thèse de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : M. Mario Maglione, Mme Florence Porcher et Mme Loreynne Pinsard-Godard.

Je tiens à remercier Michaël Josse et Matias Velázquez, qui ont encadré ce travail ces trois années et demi durant. Michaël Josse, pour son aide tout au long de la thèse à travers nos diverses discussions et débats sur la cristallographie ou les propriétés diélectriques de ces diables de TTB. Je souhaite également le remercier vivement pour son soutien et sa réactivité lors de la phase parfois douloureuse de la rédaction. Matias Velázquez, pour nos nombreuses discussions, scientifiques ou non, des heures durant, notamment devant l'hallucinogène four à image.

Un grand merci pour la disponibilité ainsi que la gentillesse du staff CR1. Alain, avec qui j'ai appris à travailler sous (haute) pression, qualité indispensable pour réussir au CNRS. Viraphong pour tant de choses impossibles à lister... et s'il doit y en avoir une (ou deux), sa gentillesse et sa disponibilité permanente. Étant moi-même très pieux, je ne peux décemment faire l'impasse sur Philippe, l'homme avec qui j'ai tant chanté l'évangile sur l'air « Lauélluia ».

Un grand merci au service des risques, Stan et Éric, pour leur disponibilité et leurs compétences. Un clin d'œil également au roi du crossover Olivier qui se remettra bien un jour des Finals 2014. Encore désolé pour la canne ! Manipuler le dimanche, c'est toujours un plaisir. Et sans Rodoplhe « j'ai une gueule à acheter des T-Shirts de marques ? » cela aurait été impossible, je l'en remercie.

Merci également aux services communs, toujours disponibles et qui facilitent tant la vie: Sandrine, Jacques, Laurent, Edgar, Alain, Daniel, Bernard et Christophe.

Merci au LLB pour son accueil toujours agréable et stimulant, et plus particulièrement à Florence, pour nos discussions scientifiques et sa disponibilité ainsi qu'à l'inénarrable DJ.

Trois ans et demi dans le labo, et plus particulièrement l'ancien groupe IV, cela permet aussi de nouer quelques très bonnes relations pour ne pas dire amitiés. En ce sens je me permets de citer quelques un de mes compagnons d'infortunes : Carlos AKA Mr Goodpipes pour m'avoir initié à l'arnaque aux assurances, Marjo de la TTB Team et les nuits enflammées de Novi Sad, Antho « le plus important c'est l'encadrement » et Quentin « de manière inversée » de la BST Team, Romain... Merci également aux autres membres du groupe IV, certains pour leur disponibilité, d'autres pour leur partage de connaissances en science ou encore simplement pour leur soutien, dans le désordre (ils se reconnaîtront) : Mario, Catie, Annie et Dominique.

Ensuite, dans le désordre (et de manière non exhaustive), certaines belles rencontres ou autres au sein du laboratoire: Lionel, Thomas « he's not taking your fucking turn ! », Filou, Solange, Stéphane, Dominique, Mathieu, Marianne...

Mes amis, pour leur soutien et surtout leur divertissement : Léa, Timmy (ou Fimisterie), Guirbitte (ou 22 vl'a Napoliste), Flaken, Ibanövichte, Peyro, Trotilde, Jay et Bipbip, Loulou, Mat', Juan, Antoine, Mr Maille, Anthonin Nevut sans oublier évidemment le collectif Hzedegil, dont on entendra un jour parler, faites-moi confiance. Que la vie vous réserve à chacun de magnifiques surprises.

Un merci inestimable à ma famille. Maman, Papa, Guy, Clairette et Annette. Tous, à des niveaux différents, vous m'avez tant aidé... Et bien sûr Caroline, qui m'a supporté, soutenu et aimé au quotidien notamment durant l'épreuve initiatique de la rédaction de ce mémoire. Je vous aime, je ne vais pas faire un roman.

« C'est parce que la vitesse de la lumière est supérieure à celle du son que tant de gens paraissent brillants avant d'avoir l'air con. »

Auteur inconnu

À Zidane et Tony P.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques de l'introduction générale.....	3
Chapitre I : Généralités	5
I.1 Les matériaux diélectriques	5
I.1.1 Définitions et généralités sur les matériaux diélectriques : des piézoélectriques aux ferroélectriques.....	5
I.1.1.1 Symétrie et polarisation des diélectriques.....	5
I.1.1.2 Piézoélectricité.....	10
I.1.1.3 Pyroélectricité	12
I.1.1.4 Mise en évidence de la ferroélectricité et transitions de phases	13
I.1.1.5 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe	17
I.2 Les pérovskites.....	18
I.2.1 Pérovskites ferroélectriques	18
I.2.2 Pérovskites relaxeurs	20
I.2.3 Crossover relaxeur-ferroélectrique dans des solutions solides	21
I.3. Les bronzes quadratiques de tungstène (TTB).....	25
I.3.1 Description de la structure « TTB ».....	25
I.3.1.1 Une structure d'une grande flexibilité cristallochimique	25
I.3.1.2 De la maille simple modulée à la maille multiple : descriptions quadratiques et orthorhombiques.....	27
I.3.1.3 Des structures modulées commensurables aux incommensurables.....	29
I.3.2 Propriétés diélectriques des TTB	31
I.3.2.1 Comportement ferroélectrique « classique » des TTB	31
I.3.2.2 De la phase ferroélectrique à la phase relaxeur : substitutions cationiques	33
I.3.2.3 Cas particulier des TTB $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$	35
I.3.2.4 Vers un lien structure modulée-comportement diélectrique ?	38
Conclusions du chapitre I.....	40
Références bibliographiques du chapitre I	41
Chapitre II : Croissance de monocristaux TTB niobates de terres rares	45
II.1 La croissance cristalline en four à image.....	46
II.1.1 La croissance cristalline en four image : description et état de l'art	46
II.1.1.1 Cohérence de l'utilisation du four à image.....	46
II.1.1.2 Description des avantages et inconvénients de la croissance par fusion de zone verticale en four à image	47

II.1.2 Description de la cristallogénèse en four à image	52
II.1.3 Préparation du barreau d'alimentation et de la croissance	54
II.1.3.1 Préparation du barreau d'alimentation céramique fritté de formulation $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$	54
II.1.3.2 Optimisation du frittage du barreau céramique et installation de croissance	56
II.1.3.3 Description des techniques systématiques d'analyses de croissance	58
II.1.4 Croissance de monocristaux de TTB lanthane à partir d'un barreau céramique de même stoechiométrie	60
II.1.4.1 Des tentatives infructueuses à l'échelle du décimètre mais des parties monocristallines	60
II.1.4.2 Composition des cristaux.....	68
II.1.4.3 Comportement de la phase liquide et nouvelles croissances.....	70
II.1.5 Croissance des compositions ajustées	75
II.1.5.1 Qualité des barreaux d'alimentation.....	75
II.1.5.2 Croissance de parties monocristallines.....	77
II.1.6 Discussion autour du facettage observé.....	79
II.1.7 Croissance de TTB $\text{LaCe Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	80
II.1.8 Croissance de TTB $\text{Nd Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$	81
II.1.8.1 Des croissances très instables	81
II.1.8.2 Analyses micrographiques et chimiques des massifs solidifiés Nd_2	83
II.1.9 Conclusions de la croissance cristalline de TTB niobates de terre rare par four à image	87
II.2 Caractérisations structurales des monocristaux.....	88
II.2.1 Etude de la structure moyenne par DRX et diffusion neutronique sur monocristal.....	88
II.2.1.1 Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrements.....	88
II.2.1.2 Composition chimique.....	92
II.2.1.3 Positions et déplacements atomiques	93
II.2.1.4 Distances de liaisons et angles.....	97
II.2.1.5 Calculs de valences électrostatiques.....	102
II.2.2 Une structure modulée : diffraction des rayons X sur monocristal et diffraction électronique	104
II.2.2.1 Mise en évidence de la modulation	104
II.2.2.2 Etude plus approfondie de la modulation par diffraction électronique	106
II.3 Caractérisations physiques	109
II.3.1 Mesures magnétiques	109
II.3.2 Mesures diélectriques	110
II.3.2.1 Des cristaux lacunaires en oxygène : importance du recuit.....	111
II.3.3 Mesures diélectriques sur cristaux lanthane	112

II.3.3.1 Sur section de croissance	112
II.3.3.2 Sur cristal orienté.....	114
II.3.3.3 Une structure intrinsèquement ferroélectrique ?	119
II.3.4 Mesures diélectriques sur polycristaux de TTB néodyme en four à image.....	120
II.4 Conclusions de chapitre.....	124
Références bibliographiques du chapitre II.....	126

Chapitre III : Etude de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$

III.1 Synthèse et caractérisation chimique	130
III.1.1 Elaboration des céramiques.....	130
III.1.1.1 Chamottage et frittage	130
III.1.1.2 Elaboration des céramiques.....	130
III.1.2 Qualité des céramiques.....	131
III.1.3 Cristallochimie et composition des céramiques	133
III.1.3.1 Cristallochimie de la solution solide	133
III.1.3.2 Etude de la composition chimique	139
III.2 Comportement diélectrique de la solution solide.....	140
III.2.1 Mesures diélectriques en réchauffement	141
III.2.2 Cycles d'hystérèses ferroélectriques	149
III.2.3 Caractérisations diélectriques supplémentaires.....	152
III.2.3.1 Mesures diélectriques sur céramiques polarisées.....	153
III.2.3.2 Mesures pyroélectriques et piézoélectriques.....	154
III.2.4 Cinétique de la transition paraélectrique-ferroélectrique	158
III.2.4.1 Mesures en refroidissement.....	160
III.2.4.2 Hystérèse thermique de la transition ferroélectrique.....	165
III.2.4.3 Description de la dispersion diélectrique à basse température.....	167
III.2.4.4 Diagramme de phase diélectrique	171
III.2.4.5 Conclusions des études diélectriques	172
III.3 Caractérisation structurale.....	173
III.3.1 Diffraction des rayons X à température ambiante.....	174
III.3.1.1 Affinements de structure par la méthode de Rietveld à température ambiante	174
III.3.1.2 Evolution de la charpente octaédrique	181
III.3.1.3 Evolution des valences électrostatiques	183
III.3.2 Etudes structurales en température : DRX et diffraction neutronique	184
III.3.2.1 DRX en température sur $x=0,95$	185
III.3.2.2 Diffraction neutronique à la température ambiante.....	188
III.3.2.3 Evolution en température de la structure TTB	195

III.3.3 Etude de la modulation sur les céramiques Nd95 et Nd60 par diffraction électronique	207
III.3.3.1 Description incomplète de la structure moyenne	207
III.3.3.2 Diffraction électronique par microscopie en transmission.....	207
III.3.3.3 Liens modulation-structure-propriétés diélectriques.....	213
Conclusions du chapitre III	216
Références bibliographiques du chapitre III	218

Chapitre IV : Etude structurale et diélectrique de la dissolution du cérium dans la maille TTB selon la formulation $Ba_{2+x}Ln_{1-2x}Ce_xFeNb_4O_{15}$ (Ln=La, Nd)

IV.1 Synthèse et caractérisation chimique	222
IV.1.1 Elaboration des céramiques	222
IV.1.2 Qualité des céramiques et cristallographie des solutions solides.....	223
IV.1.2.1 Imagerie et analyse chimique.....	223
IV.1.2.2 Qualité des céramiques et cristallographie des solutions solides.....	230
IV.2 Comportement diélectrique des solutions solides	232
IV.2.1 Mesures diélectriques.....	232
IV.2.1.1 Cas de la solution solide $Ba_{2+x}La_{1-2x}Ce_xFeNb_4O_{15}$ ($0 < x < 0,15$)	232
IV.2.1.2 Cas de la solution solide $Ba_{2+x}Nd_{1-2x}Ce_xFeNb_4O_{15}$ ($0 < x < 0,20$)	236
IV.2.2 Cinétique de la solution solide NC $Ba_{2+x}Nd_{1-2x}Ce_xFeNb_4O_{15}$ ($0 < x < 0,20$)	242
IV.2.2.1 Effet de la rampe thermique.....	242
IV.2.2.2 Mesures statiques sur NC2, comportement de la zone ferroélectrique métastable..	247
IV.2.3 Vers une meilleure compréhension de la solution solide $Ba_{2+x}Nd_{1-2x}Ce_xFeNb_4O_{15}$...	250
IV.2.3.1 Mesures diélectriques sur céramiques NC polarisées	250
IV.2.3.2 Mesures pyroélectriques	251
IV.2.3.3 Cycles d'hystérèses ferroélectriques	255
IV.2.3.4 Mesures piézoélectriques	258
IV.2.4 Transition relaxeur et ferroélectrique.....	262
IV.2.4.1 Affinements Vogel-Fulcher	262
IV.2.4.2 Loi de Curie-Weiss	263
IV.2.5 Diagramme de phase diélectrique de la solution solide NC $Ba_{2+x}Nd_{1-2x}Ce_xFeNb_4O_{15}$	264
IV.2.6 Conclusions des études diélectriques	266
IV.3 Caractérisations structurales	267
IV.3.1 Résultats préliminaires.....	267
IV.3.2 Etude par spectroscopie XPS des solutions solides	268
IV.3.3 Diffraction des rayons X.....	272
IV.3.3.1 Déroulement des affinements.....	272

IV.3.3.2 Affinements Rietveld à la température ambiante.....	274
IV.3.4 Conclusions des études structurales	287
Conclusions du chapitre	288
Références bibliographiques du chapitre IV	290
Conclusion générale	293
Références bibliographiques de la conclusion générale.....	296
Annexes Techniques expérimentales et résultats complémentaires	297
A.1 Croissance cristalline en four à image.....	297
A.2 Compacité des céramiques	299
A.2.1 Solution solide $Ba_{6-2x}La_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$	299
A.2.2 Solution solide $Ba_{2-x}Ln_{1-x}Ce_{2x}FeNb_4O_{15}$ où $Ln = Nd (N)$ ou $La (L)$	299
A.3 Analyse chimique	299
A.3.1 Microsonde de Castaing	299
A.3.2 Analyses XPS	300
A.4 Etudes structurales sur les données poudres.....	302
A.4.1 Principes et méthodes des études structurales sur les données poudres.....	302
A.4.2 Résultats supplémentaires de diffraction des rayons X sur poudre.....	305
A.4.2.1 Solution solide « Ndx ».....	305
A.4.2.2 Solutions solides « $LaCe$ » et « $NdCe$ ».....	308
A.4.3 Résultats supplémentaires de diffraction neutronique sur poudre.....	313
A.5 Etudes structurales sur monocristaux	319
A.5.1 Principes et méthodes des études structurales par diffraction des rayons sur monocristaux	319
A.5.2 Principes et méthodes des études structurales par diffraction des neutrons sur monocristaux	320
A.6 Etudes diélectriques.....	320
A.6.1 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe.....	320
A.6.2 Polarisation des céramiques	322
A.6.3 Mesures pyroélectriques en cellule en inox	322
A.6.4 Mesures piézoélectriques	323
A.6.5 Mesures des cycles d'hystérèses ferroélectriques	323
A.7 Résultats supplémentaires : céramiques de la solution solide $Ba_{2-x}La_{1-2x}Ce_xFeNb_4O_{15}$.	324
Bibliographie :	325

Introduction générale

La cristallographie est une activité aux multiples facettes, qui peut se focaliser sur la détermination et la compréhension des structures cristallines, éventuellement par les filiations structurales, mais qui vise usuellement l'établissement de relations composition-structure-propriétés. La cristallographie est rarement une activité exclusive, et le cristallographe verra fréquemment ses activités s'orienter vers la chimie, par exemple pour comprendre l'influence de diverses voies de synthèse sur la structure cristalline d'un matériau, ou en rationalisant celle-ci sur la base de la liaison chimique. Le cristallographe peut aussi s'orienter vers la physique, pour avoir une connaissance approfondie des propriétés auxquelles il s'intéresse, voire tirer avantage de leur modélisation. La science des matériaux est également un domaine d'une grande influence sur la cristallographie, car la mise en forme d'un matériau peut grandement influencer sur les propriétés d'un matériau, voire donner accès à des informations clés pour sa compréhension fondamentale. Finalement, parce que la structure cristalline des solides peut difficilement faire l'objet de prévisions, la cristallographie est une activité empirique qui s'appuie essentiellement sur l'étude comparative des faits expérimentaux, pour extraire des tendances au sein d'une famille de matériaux, voire entre différentes familles. C'est une telle démarche cristallographique qui a conduit à l'étude de la famille des bronzes quadratiques de tungstène (Tetragonal Tungsten Bronze, TTB, dans la suite) $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$).

Les niobates de structure TTB [1] forment une famille étendue de matériaux ferroélectriques, parmi lesquels le "BaNaNb" ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [2]) peut être considéré comme l'archétype. De nombreux composés de structure TTB présentent également un comportement relaxeur [3]. Bien que l'existence d'une polarisation spontanée dans de nombreux TTB est clairement établie, son origine, et les mécanismes microscopiques qui contrôlent le comportement diélectrique des TTB, ne sont pas encore totalement compris. Si la nature displacive de la ferroélectricité dans les TTB semble obtenir un consensus général, la cristallographie à l'origine du comportement ferroélectrique ou relaxeur semble encore receler un respectable niveau de complexité. De nombreux paramètres cristallographiques influencent le comportement diélectrique des TTB [4], et la rationalisation de la cristallographie des TTB ferroélectriques et relaxeurs est souvent tentée [5]. La présence fréquente de modulations dans la structure TTB, et leur influence sur les propriétés physiques, est connue depuis plus de trois décennies [6], bien que les relations structure-propriétés restent obscures. Décrypter intégralement les corrélations entre la composition chimique, la structure cristalline (incluant le(s) désordre(s), les modulations incommensurables (décrites par des modèles penta-dimensionnels), les domaines ferroélectriques, voire ferroélastiques...), la microstructure (dans les céramiques) et finalement les propriétés diélectriques, pourrait demander encore plusieurs décennies...

C'est d'abord les relations structure-propriétés que poursuit patiemment l'axe de recherche dédié à l'étude cristallographique de TTB de la famille $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, que le présent mémoire vient enrichir. La cristallographie a déjà permis d'élucider les mécanismes à l'origine de leur formation et de leurs propriétés physiques extrêmement intéressantes à température ambiante [7]. Parmi ces TTB, on trouve à la fois des ferroélectriques et des relaxeurs, et un effort particulier a été dédié à l'étude du passage de l'un à l'autre de ces comportements diélectriques. Cela a permis de découvrir un étonnant crossover relaxeur-ferroélectrique dans la solution solide $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ [8]. La séquence de transitions de phase qui en résulte lors d'un réchauffement, soit relaxeur – ferroélectrique – paraélectrique, est surprenante, puisqu'elle suggère une augmentation de l'ordre polaire lorsque l'on réchauffe l'échantillon. Un nouvel exemple de système présentant un crossover relaxeur-ferroélectrique a été récemment identifié avec la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ [9]. La complexité de la cristallographie des TTB, évoquée plus tôt, incite à s'appuyer sur des monocristaux pour l'étude des relations structure propriétés. Cependant les monocristaux obtenus jusqu'à présent présentent tous un comportement relaxeur [10]. De plus les forces motrices contrôlant l'expression des propriétés diélectriques des TTB $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ restent essentiellement indéterminées, bien que l'influence majeure de certaines caractéristiques structurales (canaux de section carrée, réseau anionique) ait été mise en évidence. Il apparaît donc pertinent de diversifier les études concernant ces TTB, en explorant à la fois d'autres techniques de croissance cristalline, et d'autres solutions solides susceptibles de présenter un crossover relaxeur-ferroélectrique.

L'examen de la littérature concernant la cristallographie des TTB ferroélectriques et relaxeurs, ainsi qu'un rappel des plus récents exemples de crossover relaxeur-ferroélectrique, sera présenté dans le premier chapitre de ce mémoire. Au préalable, les aspects fondamentaux du comportement relaxeur dans les pérovskites auront été rappelés. Cet état de l'art est précédé d'un bref rappel des aspects essentiels de la ferroélectricité.

Dans un second chapitre, la croissance cristalline des TTB $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) par fusion de zone dans un four à image sera abordée, et cette technique de croissance présentée. Ces deux compositions ont été choisies car elles représentent des prototypes du comportement relaxeur (La) et ferroélectrique (Nd) dans la famille $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$. La fusion de zone, quant à elle, permet de s'éloigner des conditions d'équilibre thermodynamique qui, dans le cas de la croissance par la méthode des flux, conduisent à l'obtention de cristaux relaxeurs dans tous les cas. Les cristaux, lorsqu'ils ont été obtenus, ont fait l'objet de caractérisations chimiques (Microsonde), structurales (Diffraction des Rayons X, Neutrons et Electrons) et diélectriques.

Dans un troisième chapitre, la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ sera présentée. Cette étude émerge à la fois de tentatives d'ajustement de la composition chimique pour résoudre des problèmes de croissance cristalline, et de l'observation d'un crossover relaxeur-ferroélectrique dans le système homologue $\text{Ba}_{6-2x}\text{Eu}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ [11]. Une étude étendue

des propriétés diélectriques dans ce système, ainsi que des propriétés structurales, sera présentée. Leur analyse tentera de faire progresser la compréhension cristallographique de ces TTB.

Un quatrième chapitre sera consacré aux solutions solides $\text{Ba}_{2+x}\text{Ce}_x\text{Ln}_{1-2x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Si ce schéma de substitution a été lui aussi imaginé pour répondre à un problème de croissance cristalline, ces systèmes se sont révélés assez originaux lors de leur caractérisation diélectrique. Cette dernière inclut une étude dédiée à la cinétique de la réponse diélectrique de ces TTB, tandis qu'une étude structurale par DRX sur poudre a été conduite pour permettre d'évaluer les relations structure-propriétés.

Finalement, une conclusion générale synthétisera les résultats les plus significatifs issus des travaux présentés dans ce mémoire, et établira les principales perspectives qui en émergent.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] A. Magneli et al, *Ark. Kemi.*, **1**, (1949), 213.
- [2] J.J. Rubin et al, *J. Cryst Growth*, **1**, (1967), 315.
- [3] J. Ravez et al, *J. Solid State Chem.*, **162**, (2001), 260.
- [4] a) A.M. Glass, *J. Appl. Phys.*, **40**, (1969), 4699. ; b) K. Kakimoto et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, (2001), 1569. ; c) Li, K et al, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, (2012), 012902. ; d) X. L. Zhu et al, *J. Mater. Res.*, **23**, (2008), 3112.; e) A. Rotaru et al, *Phys. Rev. B*, **83**, (2011), 184302.; f) Y.B. Yao et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, (2012), 4353.; g) M. Prades et al, *Inorg. Chem.*, **52**, (2013), 1729.
- [5] X. L. Zhu et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**(2), (2014), 329
- [6] a) J. Schneck et al, *Phys. Rev. B*, **23**(1), (1981), 383. ; b) J. Schneck et al, *Phys. Rev. B*, **25**(3), (1982), 1766. ; c) C. Manolikas et al, *Phys. Rev. B*, **35**(16), (1987), 8884. ; d) N. Mori et al, *Phys. Rev. B*, **55**(17), (1997), 11212. ; e) J.F. Scott & al, *J. Phys. Cond. Mat.*, **17**, (2005), 5911. ; f) H.Y. Lee et al, *J. Appl. Cryst.*, **31**, (1998), 683. ; g) T. Woike et al, *Acta Cryst. B*, **59**, (2003), 28. ; h) I. Levin, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, (2006), 122908. ; i) M. Prades et al, *J. Appl. Phys.*, **104**, (2008), 104118. ; j) X.L. Zhu et al, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, (2010), 032901. ; k) H.A. Graetsch et al, *Acta Cryst. B*, **68**, (2011), 101. ; l) H.A. Graetsch et al, *J. Solid State Chem.*, **196**, (2012), 255.
- [7] M. Josse et al, *Solid State Sci.*, **11**(6), (2009), 1118.
- [8] E. Castel et al, *J. Phys. Cond. Mat.*, **21**(45), (2009), 452201.
- [9] M. Albino, *Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB*, Thèse, Université Bordeaux I, (2013)
- [10] a) E. Castel et al, *J. Cryst Growth*, **340**, (2012), 156. ; b) M. Albino et al, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **15**, (2013), 2817. ; c) M. Albino et al, *Cryst. Growth Des.*, **14**, (2014), 500
- [11] F. Roulland et al, *Solid State Sci.*, **11**, (2009), 1709.

Chapitre I : Généralités

Ce chapitre introductif a été façonné de manière à rappeler les définitions et la littérature et ainsi faciliter l'appréhension des résultats présentés dans ce manuscrit. La première partie aborde les matériaux diélectriques, leurs propriétés associées (pyroélectricité, ferroélectricité, piézoélectricité, cycles d'hystérèses ferroélectriques) mais aussi leurs conditions d'existence, liées à la classe de symétrie cristalline. La seconde partie sera peu ou prou un état de l'art des bronzes quadratiques ferroélectriques, leurs caractéristiques structurales (notamment les surstructures) et physiques (état ferroélectrique et/ou relaxeur...). Nous nous attacherons à mener une comparaison constante avec les pérovskites, considérées sur le plan structural comme diélectrique comme étalons dans le domaine de la ferroélectricité.

I.1 Les matériaux diélectriques

I.1.1 Définitions et généralités sur les matériaux diélectriques : des piézoélectriques aux ferroélectriques

I.1.1.1 Symétrie et polarisation des diélectriques

✓ Symétrie des diélectriques :

Tout matériau cristallin peut être décrit par sa symétrie qui est décrite à l'aide d'un des 230 groupes d'espaces regroupés en 32 classes cristallines. Toute propriété ferroélectrique, ferroélastique ou ferromagnétique (*i.e.* ferroïque) est liée à la symétrie du matériau. Le corolaire permet donc, à la seule connaissance de la classe de symétrie, d'anticiper la possibilité ou non d'un comportement physique particulier. Ainsi, il existe 11 classes de symétrie centrosymétriques, c'est-à-dire possédant un centre d'inversion, qui interdisent *de facto* l'éventualité d'une polarisation spontanée.

Il existe donc 21 classes non centrosymétriques, dont 20 autorisent la piézoélectricité : la possibilité d'induire un champ électrique dans un matériau par une déformation ou plus simplement qu'une contrainte mécanique crée une polarisation. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 permettent l'existence d'une polarisation spontanée par la présence d'un axe polaire unique. Une telle polarisation est la résultante d'un moment dipolaire né d'un agencement ionique dont le barycentre des charges positives et négatives ne coïncide pas. Cette polarisation spontanée varie avec la température, et de tels matériaux sont appelés pyroélectriques. Parmi ces matériaux, certains ont la possibilité de voir leur polarisation renversée ou réorientée par l'application d'un champ électrique suffisamment important, ils sont appelés ferroélectriques (Figure I.1).

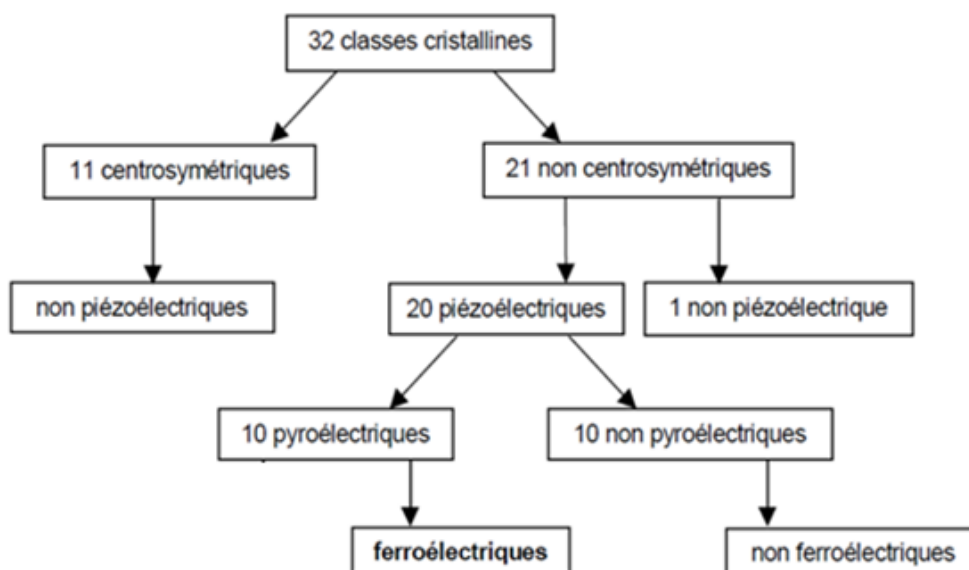


Figure I.1 : Classes cristallines

Ainsi sur les 32 groupes ponctuels, seuls 10 sont ferroélectriques : 1, 2, m , $mm2$, 3, $3m$, $6/m$, 4 , $4mm$ (Figure I.2).

Triclinique	1	$\bar{1}$					
Monoclinique	2	m	$2/m$				
Orthorhombique	222	$mm2$	mmm				
Trigonal	3	$\bar{3}$	32	$3m$	$\bar{3}m$		
Quadratique	4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$\bar{4}2m$	$4/mmm$
Hexagonal	6	$\bar{6}$	$6/m$	622	$6mm$	$\bar{6}m2$	$6/mmm$
Cubique	23	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}m$		

Figure I.2 : Liste des 32 groupes ponctuels dans le symbolisme Herman-Mauguin. Les groupes centrosymétriques sont grisés, le groupe non-centrosymétrique et non-piézoélectrique est noirci, les groupes ferroélectriques sont entourés en rouge.

✓ Expression de la polarisation :

Il existe plusieurs types de polarisation sous l'effet d'un champ électrique dans un milieu diélectrique, dépendantes du déplacement à courte distance des électrons mais également des ions. Elles sont directement reliées à la structure du matériau et à sa composition chimique. En somme, on dénombre quatre différentes familles de polarisations pouvant s'établir dans un diélectrique [1]:

- Electronique P_e , présente dans tous les matériaux diélectriques. Elle est due à la création d'un moment dipolaire entre les charges positives des noyaux et négatives des électrons sous l'effet d'un champ électrique. Elle s'établit à des fréquences très élevées de l'ordre 10^2 - 10^4 THz, du fait de la masse particulièrement faible des électrons, et est majoritaire dans le domaine optique. Dans le cas d'un diélectrique transparent, la mesure de la permittivité relative ϵ_r permet de remonter à l'indice de réfraction n par la relation de Maxwell $n=\sqrt{\epsilon_r}$. La polarisation électronique disparaît lorsque le champ est supprimé.
- Ionique ou atomique P_i , par migration individuelle des atomes ou des ions. Cette polarisation, bien plus lente à s'établir du fait de la masse ionique, répond dans le domaine de l'infrarouge vers 10THz. On l'observe généralement en spectroscopie vibrationnelle,
- Dipolaire P_d , d'orientation ou polarisation de Debye, relève de l'orientation des molécules polaires les unes par rapport aux autres (anisotropie) sous l'effet du champ électrique. Le barycentre des charges négatives ne coïncide plus avec celui des charges positives. Dans le cas des oxydes diélectriques, la condition d'existence d'une telle polarisation est liée à la structure et donc la symétrie du matériau. Elle s'observe dans le domaine des ondes radio (~ 100 MHz) et est accompagnée d'une dissipation d'énergie, appelée pertes diélectriques,
- Par charge d'espace P_c , ou interfaciale, conséquence d'une accumulation de charges libres aux interfaces entre deux diélectriques non homogènes par exemple.

La polarisation sous l'effet d'un champ électrique s'écrit alors selon l'équation I.1:

$$P = P_e + P_i + P_d + P_c \text{ (Equation I.1)}$$

La figure I.3 résume ces différents types de polarisations en fonction de la fréquence :

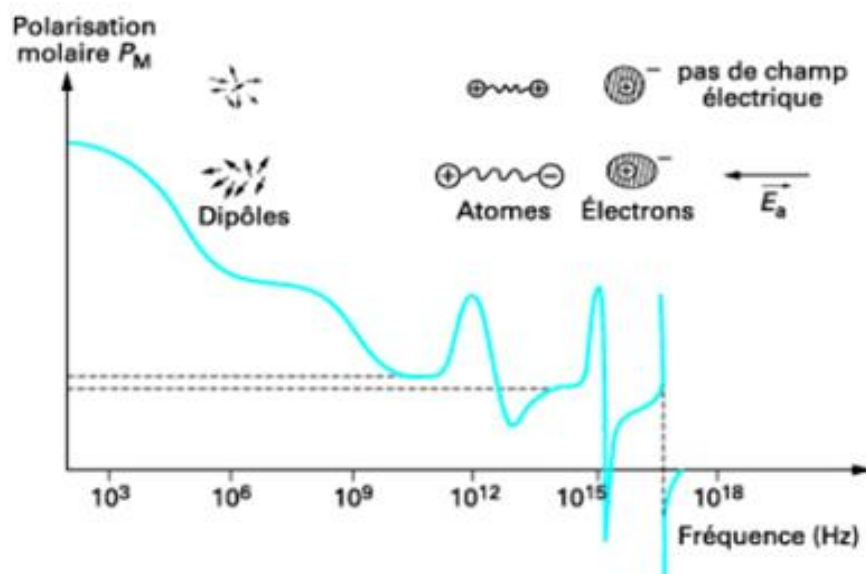


Figure I.3: Variation de la polarisation en fonction de la fréquence dans un diélectrique

On vient de voir que chaque type de polarisation apparaît dans un domaine de fréquence particulier. Ainsi, si l'on veut mesurer un type de polarisation particulier dans un matériau, il convient d'exciter celui-ci dans sa gamme de fréquence propre. Ainsi, une excitation dans le THz ne permettra pas de faire varier la polarisation dipolaire ni, *de facto*, de l'estimer. Dans le cadre de cette étude sur des diélectriques, nous nous intéressons particulièrement à la mesure des polarisations dipolaires, par perturbation de moments dipolaires sous champ électrique dans la gamme de fréquence [100Hz-1MHz].

Dans un diélectrique, le théorème de Gauss doit être réécrit en prenant en compte la distribution statistique équivalente des charges rendant compte de la polarisation :

$$\text{div}(\vec{E}) = \frac{\rho + \rho_f}{\epsilon_0} \rightarrow \text{div}(\epsilon_0 \cdot \vec{E}) = \rho - \text{div}(\vec{P}) \quad (\text{Equation I.2})$$

où ρ est la densité de charge volumique, ρ_f est la densité de charge volumique créée par l'application d'un champ, \vec{P} la polarisation et ϵ_0 la permittivité du vide ($\approx 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$).

On obtient ainsi la 4^{ème} équation de Maxwell appelée équation de Maxwell-Gauss:

$$\text{div}(\vec{D}) = \rho \quad (\text{Equation I.3})$$

où $\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P}$ est appelé induction électrique ou déplacement électrique

On postule que la polarisation est d'autant plus forte que le milieu est dense et que le champ extérieur appliqué est important. Ainsi, pour des champs électriques pas trop intenses, on peut écrire l'expression de la polarisation avec une bonne approximation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (\text{Equation I.4})$$

où χ est appelée susceptibilité diélectrique

Ainsi dans une céramique diélectrique considérée linéaire, homogène et isotrope on obtient :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot (1 + \chi) \cdot \vec{E} = \epsilon \cdot \vec{E} = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (\text{Equation I.5})$$

où ϵ est la permittivité diélectrique (absolue) et ϵ_r la permittivité diélectrique relative (au vide)

Si on excite un matériau diélectrique par un champ sinusoïdal $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$, un déphasage entre le champ appliqué et la polarisation va être induit par les mécanismes de polarisation dépendant de leur temps de relaxation propre :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 \cdot e^{i\omega t} = \epsilon(t) \cdot \vec{E} \quad (\text{Equation I.6})$$

Ainsi, la permittivité diélectrique dans l'espace des fréquences est une fonction complexe calculée via la transformée de Fourier de la réponse diélectrique $\epsilon_r(t)$:

$$\epsilon_r(\omega) = \int_0^\infty \epsilon_r(t) \cdot e^{i\omega t} dt = \epsilon'_r(\omega) + i\epsilon''_r(\omega) \quad (\text{Equation I.7})$$

$\epsilon'_r(\omega)$ et $\epsilon''_r(\omega)$ sont respectivement appelés la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique. Le rapport du second par le premier représente le coefficient de pertes diélectriques noté $\tan\delta$.

✓ Cas des céramiques ferroélectriques :

Abordons maintenant le comportement d'une céramique ferroélectrique sous champ électrique. Une céramique ferroélectrique possède une multitude de grains dans lesquels existent des dipôles électriques orientés aléatoirement. Sa polarisation macroscopique est nulle en l'absence de champ électrique (Figure I.4).

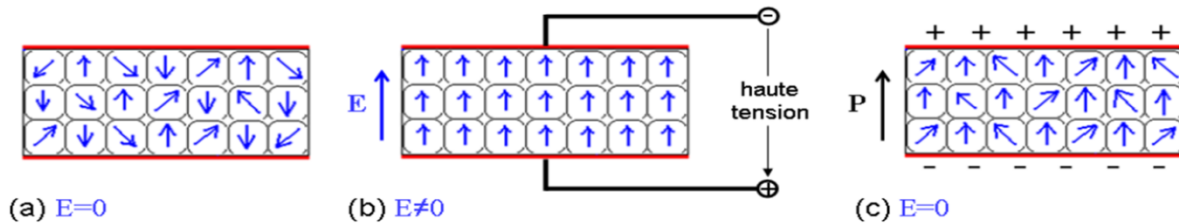


Figure I.4 : Représentation schématisée de la polarisation diélectrique P d'une céramique non polarisée (a), d'une céramique polarisée sous application d'un champ électrique externe (b) et après polarisation (c) [2]

Comme nous l'avons précédemment évoqué, les matériaux ferroélectriques voient leurs dipôles électriques locaux s'orienter colinéairement au champ électrique appliqué. Cela crée alors une polarisation macroscopique qui subsiste lorsque l'on coupe le champ, appelée polarisation rémanente.

✓ Cas des cristaux ferroélectriques :

Le cristal est l'un des états les plus fondamentaux de la matière, et *a fortiori* celui qui permet le mieux de déterminer les propriétés intrinsèques de sa structure et ses propriétés physique. Dans le cas d'un cristal ferroélectrique, il n'y pas de grains, et le schéma précédent n'est plus valable. En revanche le cristal a lui aussi une polarisation nulle macroscopiquement, résultat d'une multitude de régions, appelées domaines ferroélectriques, séparées par des murs de domaines. Au sein de ces régions, les moments dipolaires présentent une orientation unique, mais d'une région à l'autre, cette orientation varie et conduit à l'annulation de la polarisation à l'échelle macroscopique. Ces domaines sont également réorientables par un champ électrique extérieur, et leur orientation persiste quand celui-ci est supprimé (Figure I.5).

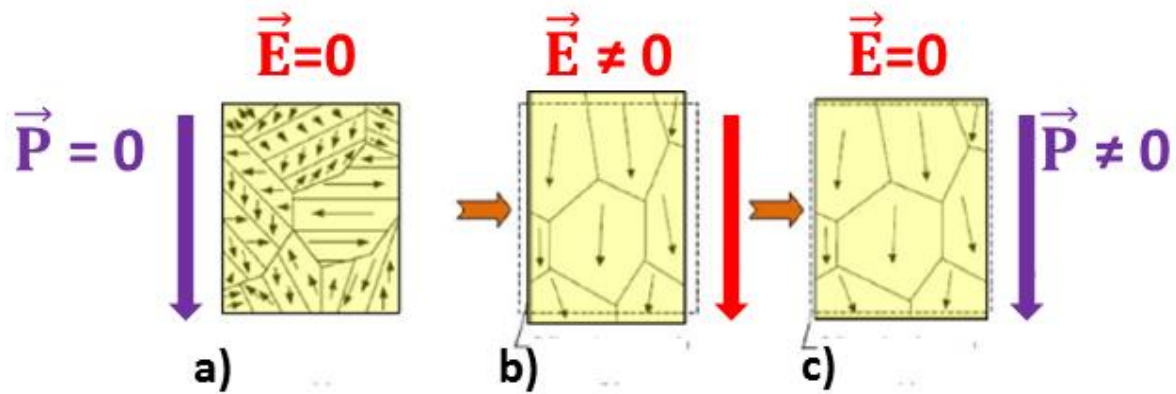


Figure I.5 : Représentation schématique de la polarisation diélectrique P d'un monocristal non polarisé (a), d'un monocristal polarisé par l'application d'un champ électrique externe (b) et après polarisation (c)

L'application d'un champ électrique sur des monocristaux ferroélectriques provoque l'orientation de leurs domaines ferroélectriques dans la même direction que le champ et crée une polarisation macroscopique. Cette réponse au champ électrique provient de la migration des murs de domaine, qui favorise la croissance des domaines présentant une polarisation colinéaire au champ électrique appliqué. Lorsque l'on supprime le champ électrique, une polarisation rémanente persiste.

I.1.1.2 Piézoélectricité

Lors de travaux de recherches en 1880 sur la pyroélectricité, Pierre et Jacques Curie ont observé qu'un potentiel électrique pouvait être généré en appliquant une pression sur des cristaux de quartz. Ils avaient découverts l'effet piézoélectrique. Peu après, et faisant suite aux prédictions de Gabriel Lippman sur la base de calculs thermodynamiques [3], ils vérifièrent la réciproque, appelé effet piézoélectrique inverse : l'application d'un champ électrique sur de tels cristaux les déforme [4]. A l'aide de considérations de symétrie, ils anticipèrent également que les cristaux de tourmaline, topaze et sel de Rochelle devaient également exhiber un tel effet.

Cependant, l'effet piézoélectrique détecté dans ces cristaux naturels est très faible, et c'est suite à la découverte de la ferroélectricité et des pérovskites ferroélectriques qu'il a été de plus en plus étudié. Si le titanate de baryum BaTiO_3 est le prototype des pérovskites ferroélectriques, une grande gamme de céramiques piézoélectriques, comme le très répandu zirco-titanate de plomb PZT, sont de nos jours utilisées pour convertir l'énergie électrique en énergie mécanique, et vice-versa, pour la fabrication de capteurs, de dispositifs électro-optique ou d'actionneurs par exemple [5]. Plus récemment, la croissance de monocristaux, par exemple de tantalate de lithium LiTaO_3 [6] ou $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ ((1-x)PMN-xPT) [7] ont permis de multiplier par 4 ou 5 les coefficients piézoélectriques.

L'origine de l'effet piézoélectrique peut être multiple : une rotation de moments dipolaires rigides (polarisation d'orientation) sous l'application d'un champ électrique et/ou un changement du moment dipolaire par déplacement des barycentres. Une relation tensorielle a été établie par Voigt afin de décrire l'effet piézoélectrique :

$$\vec{P} = \epsilon \vec{E} + d \vec{T} \quad (\text{Equation I.8})$$

où ϵ est la permittivité diélectrique, d le coefficient scalaire piézoélectrique et T la contrainte élastique

Les mesures piézoélectriques s'effectuent traditionnellement sur un pont d'impédance, où l'on étudie l'admittance complexe en fonction de la fréquence du signal. Il s'agit ainsi de mesurer l'évolution de la résonance piézoélectrique en température. Pour cela, il faut connaître au préalable le domaine de fréquence où l'échantillon (céramique ou monocristallin) où les pics de résonance, indiqués par les maxima des parties réelles G (conductance) et imaginaires B (susceptance) de l'admittance, apparaissent (Figure I.6).

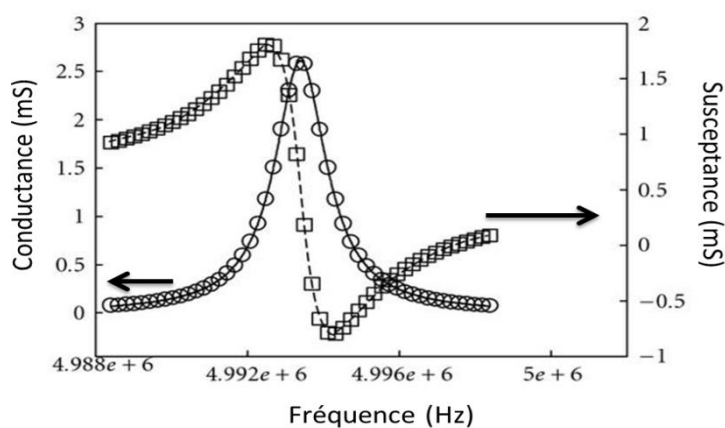


Figure I.6 : Variation de la conductance G et de la susceptance B en fonction de la fréquence à la résonance d'un cristal de quartz utilisé pour les microbalances à quartz [8]

Il existe plusieurs modes de résonances dépendant de la géométrie de l'échantillon, de ses dimensions, de la direction du champ \vec{E} et du vecteur de polarisation résultant \vec{P} . Dans le cas d'une céramique, considérée comme un cylindre parfait, il existe un mode radial (à des fréquences inférieures à 1MHz pour des céramiques peu larges $\Phi < 1\text{cm}$) et un mode en épaisseur (à des fréquences supérieures au MHz). Les fréquences de résonance sont donc très sensibles aux dimensions de l'échantillon (Figure I.7).

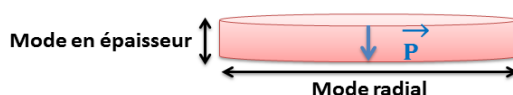


Figure I.7: Modes de vibration fondamentaux, mode en épaisseur et mode radial, d'une céramique piézoélectrique densifiée sous forme de pastille cylindrique avec le sens de polarisation P .

Dans le cadre de cette thèse, nous ne discuterons que des modes radiaux des céramiques piézoélectriques.

I.1.1.3 Pyroélectricité

Lorsqu'un matériau voit sa polarisation spontanée varier avec la température, il est dit pyroélectrique. Cette propriété s'établit en dessous de la température de Curie T_C . Elle a été découverte durant le 18^{ème} siècle à travers l'étude de la tourmaline, alors surnommée « pierre de feu », par Louis Lemery. [9].

Si la polarisation spontanée est assez élevée, il est possible de négliger la polarisation du vide, et d'assimiler la polarisation P au déplacement électrique D . Celui-ci est, par définition, une densité de charges libres à la surface de l'échantillon. On obtient alors l'égalité suivante :

$$D = \zeta = \frac{Q}{S} \text{ et } D \approx P \rightarrow P_s \approx \frac{Q}{S} \quad (\text{Equation I.9})$$

où la polarisation spontanée s'exprime en $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$

Il est impossible de mesurer directement la polarisation spontanée. La méthode de mesure est donc indirecte puisque l'on mesure des courants de dépolarisation thermique (pyrocourants), dont on déduit ensuite la polarisation spontanée. Cette mesure de courant en fonction de la température est évidemment très sensible à la rampe thermique, qui se doit d'être monotone pour limiter les signaux parasites. Ce courant est directement relié à la variation avec le temps de la charge :

$$Q(t) = \int i(t) dt \quad (\text{Equation I.10})$$

La polarisation spontanée est reliée au pyrocourant par une relation d'intégration par le temps, que l'on déduit de l'équation précédente :

$$P = \int \frac{i}{S} dt \quad (\text{Equation I.11})$$

De plus si l'on exprime sous forme de dérivées partielles la polarisation spontanée P_s , on obtient :

$$\frac{dP_s}{dt} = \frac{\partial P_s}{\partial T} \times \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{Equation I.12})$$

où $\frac{\partial P_s}{\partial T}$ est appelé le coefficient pyroélectrique p et constitue une grandeur caractéristique de la pyroélectricité.

Ainsi, les mesures sont usuellement présentées comme la dépendance en température de la polarisation spontanée et du coefficient pyroélectrique :

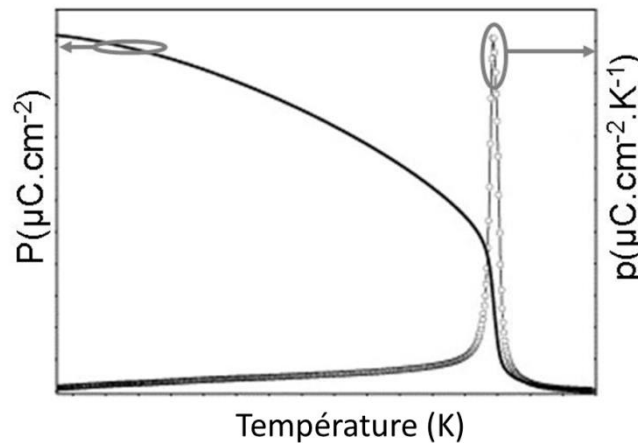


Figure I.8: Dépendance en température de la polarisation P et du coefficient pyroélectrique p d'un ferroélectrique classique

Evoquons maintenant la propriété qui sera la plus discutée dans cette thèse, la ferroélectricité.

I.1.1.4 Mise en évidence de la ferroélectricité et transitions de phases

- Par obtention de cycles d'hystérèses

Une des preuves expérimentales fondamentales quant à la caractérisation d'un état ferroélectrique est l'obtention d'un cycle d'hystérèse champ électrique-polarisation, qui traduit l'existence de domaines ferroélectriques. C'est le mouvement des murs de domaine induit par le champ électrique qui, en favorisant les domaines dont la polarisation est orientée parallèlement au champ, fait varier la polarisation macroscopique jusqu'à une valeur seuil appelée polarisation de saturation P_S . La polarisation à champ nul est quant à elle appelée polarisation rémanente P_R . Lorsque l'on se situe dans le domaine paraélectrique, la variation de la polarisation avec le champ électrique est linéaire. Parmi les ferroélectriques les plus connus, on trouve les titanates de baryum BaTiO_3 et de plomb PbTiO_3 , tous deux de structure pérovskite.

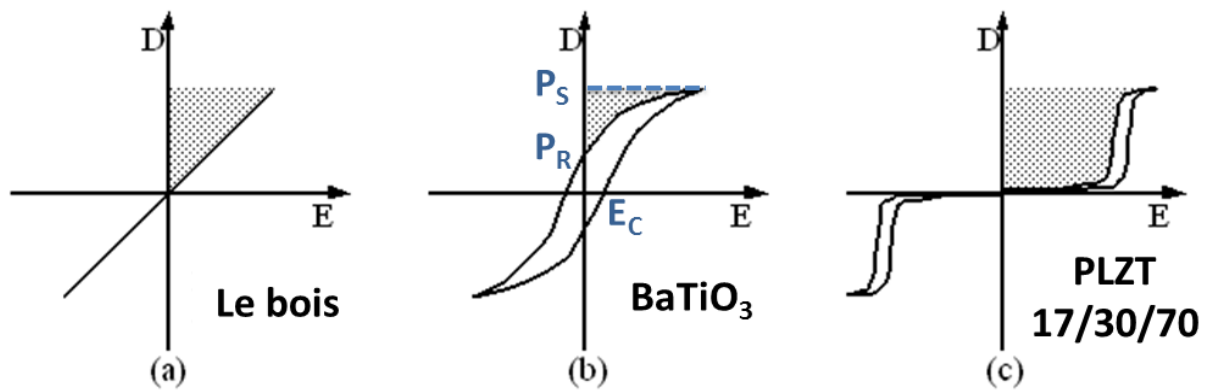


Figure I.9 : Différents types de cycles d'hystérèses pour : a) un diélectrique (le bois), un ferroélectrique (BaTiO_3) et un antiferroélectrique ($\text{Pb}_{0.83}\text{La}_{0.17}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})_{0.9575}\text{O}_3$)

Le champ coercitif E_C correspond au champ minimal nécessaire pour provoquer le mouvement des murs de domaines ferroélectriques et sa direction définit l'axe de polarisation. Il correspond également au champ à appliquer pour annuler la polarisation rémanente. Le terme de ferroélectricité, introduit par Mueller en 1935 [10], a été choisi par analogie avec le ferromagnétisme pour le comportement hystérétique de la polarisation macroscopique d'un matériau sous champ électrique et celui de l'aimantation en fonction du champ magnétique, découvert plus tôt. L'analogie a été poussée encore plus loin par la découverte de composés antiferroélectriques, où les dipôles sont agencés de manière antiparallèle entre eux, interdisant la possibilité d'une polarisation rémanente. Cette notion d'antiferroélectricité a été introduite par C. Kittel [11].

- Par évolution de la permittivité diélectrique en température

Comme nous l'avons précédemment évoqué, la permittivité diélectrique d'un matériau représente sa capacité à se polariser sous l'action d'un champ électrique. On rappelle également qu'un ferroélectrique est un diélectrique particulier, puisqu'il possède naturellement une polarisation spontanée en dessous d'une certaine température, appelé température de transition ou température de Curie T_C (analogie encore avec les ferromagnétiques).

A cette température a lieu une transition de phase, caractérisée par un abaissement de symétrie entre la phase haute température (paraélectrique) et la phase basse température (ferroélectrique). Cet abaissement de symétrie a d'abord été décrit par Landau qui a de plus introduit la notion de paramètre d'ordre tout en spécifiant que tous les éléments de symétrie de l'état de basse symétrie sont contenus dans l'état de haute symétrie. Si cette théorie sur les transitions de phases s'applique à l'établissement de nombreuses propriétés physiques (mécaniques, magnétiques, optiques...), le cas particulier du passage d'un état paraélectrique à un état ferroélectrique s'accompagne de la perte du centre de symétrie.

Le paramètre d'ordre est alors la polarisation, absente dans la phase haute température, et présente dans l'état basse température. Ces observations entrent dans un cadre thermodynamique plus important où l'abaissement de température conduit toujours à un renforcement de la symétrie, et donc de l'ordre.

A l'aide de considérations à rapprocher de la théorie de champ moyen, un modèle à deux états possédant leur propre potentiel d'équilibre, appelé potentiel de Gibbs, a été développé. Son expression analytique est donnée ci-dessous :

$$G(P, p, T) = G_0 + \frac{1}{2}A.P^2 + \frac{1}{4}B.P^4 + \frac{1}{6}A.P^2 - P.E \quad (\text{Equation I.13})$$

où P est la polarisation, A , B et C des coefficients réels, et E le champ électrique.

Sans rentrer dans les détails de sa résolution [12], les prévisions de ce modèle phénoménologique de Landau sont les suivantes :

- Deux types transitions sont possibles, appelées du premier et second ordre
- Le paramètre d'ordre (P) et la partie réelle de la permittivité diélectrique sont liés
- La partie réelle de la permittivité diélectrique diverge quand T tend vers T_C
- La polarisation tend doucement ou abruptement vers 0 quand T tend vers T_C

L'évolution conjointe de ces deux paramètres ϵ' et P dans le cas des deux types de transitions, de 1^{er} ordre, et de 2nd ordre, est reportée dans la figure I.10 ci-dessous.

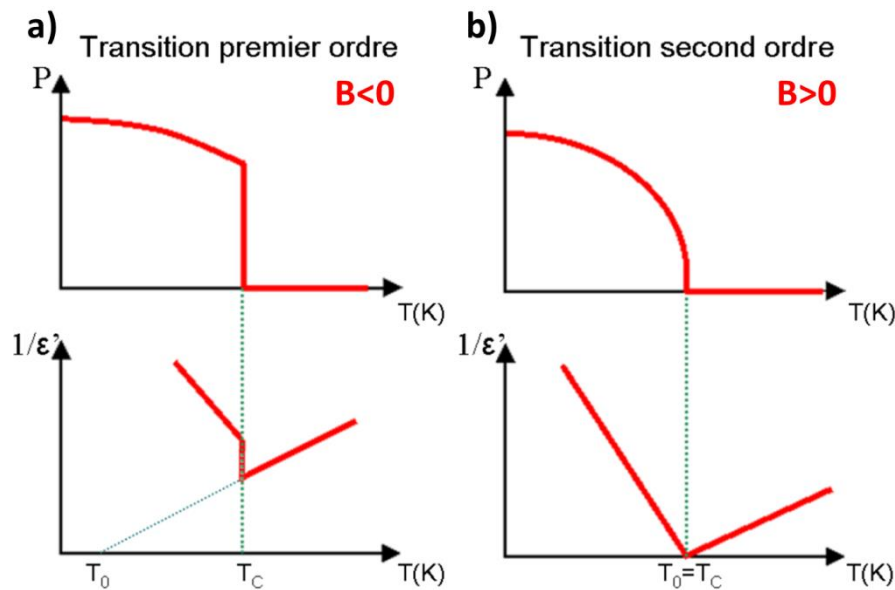


Figure I.10: Evolution de la polarisation en fonction de la température et de l'inverse de la constante diélectrique dans le cas d'une transition du 1er et du 2nd ordre [13]

Dans le cas de la transition du 1^{er} ordre, la loi statistique de Boltzmann prévoit une possibilité non nulle de passage de $P=0$ à $P\neq 0$ à la température de Curie T_C . Ce passage s'effectue abruptement. De même la partie réelle de la permittivité diélectrique présente une discontinuité à la T_C . L'un des premiers ferroélectrique étudié par Magnéli (1949), le phosphate de potassium dihydrogéné KH_2PO_4 [14], le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [15], ou même les pérovskites BaTiO_3 ou PbTiO_3 de leur phase cubique à quadratique [16] sont de bons exemples de transition du 1^{er} ordre.

Par opposition, les transitions du second ordre sont dites plus douces, sans divergences ni pour la polarisation, ni pour l'inverse de la partie réelle de la permittivité diélectrique $1/\epsilon'$. Les matériaux présentant une transition du second ordre sont moins nombreux, on peut néanmoins citer le sulfate de tryglycine [17].

Certains matériaux sont même connus pour leur sensibilité à de faibles changement de composition ou de tailles de grains [18] pouvant induire d'un côté une transition du 1^{er} ordre, et d'un autre une transition du second ordre [19]. Les titanates de zircon au plomb $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ par exemple, étudiés récemment en diffusion de Brillouin sur des monocristaux, montrant une transition de phase de second ordre pour $x=0,45$ et de premier ordre pour $x=0,42$ [20].

- Transitions de phases dans les ferroélectriques

Lorsque l'on se situe dans la phase haute température, la polarisation macroscopique moyenne est nulle, soit en raison de l'absence de dipôles, soit en raison de leur compensation statistique. La transition paraélectrique-ferroélectrique est affectée par ces deux cas de figure, l'abaissement de symétrie ne s'effectuant pas de la même manière [17]. Deux types de transition sont recensés :

- La transition displacive, sans dipôles à l'état paraélectrique. Elle est simplement due à la migration de certains cations et/ou anions dans le réseau cristallin à T_C provoquant l'apparition d'une polarisation. C'est le cas pour beaucoup de pérovskites comme BaTiO_3 ou PbTiO_3 .
- La transition ordre-désordre, où la phase paraélectrique possède des dipôles, tout en conservant une polarisation macroscopique nulle. Un exemple déjà cité est KH_2PO_4 [21]. Les dipôles adoptent alors une orientation unique avec l'abaissement de température et se figent en dessous de la T_C .

- Loi de Curie-Weiss

Dans l'écriture du potentiel de Gibbs, on définit souvent le paramètre $A = a(T-T_0)$, introduisant T_0 comme la température critique et a un scalaire positif. La loi de Curie –Weiss en est directement extraite. A la température de Curie, la permittivité diélectrique relative atteint son maximum et diverge selon la loi :

$$\epsilon' = \frac{C}{T-T_0} \quad (\text{Equation I.14})$$

où C est la constante de Curie (en Kelvin), T_0 la température critique (en K). Cette dernière est égale à T_C dans le cas d'une transition du second ordre, mais inférieure dans le cas d'une transition du premier ordre (Cf. figure I.10). La température T_0 peut aussi être appelée T_{CW} , comme température de Curie-Weiss.

La constante de Curie C est plutôt de l'ordre de 10^3 dans le cas d'un mécanisme de transition ordre-désordre, et sera de l'ordre 10^4 - 10^6 pour un mécanisme displacif.

I.1.1.5 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe

L'application la plus courante des diélectriques est le condensateur, présent notamment dans la microélectronique. Lors des mesures diélectriques en température, on mesure en réalité la capacité (C en Farad) des échantillons ainsi que les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$ Cf. équation I.15). La capacité d'un condensateur s'exprime en fonction de la partie réelle de sa permittivité diélectrique ϵ , sa surface S et son épaisseur e par la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon.S}{e} \quad (\text{Equation I.15})$$

Pratiquement, on mesure l'évolution de ces deux paramètres C et $\text{tg}\delta$ avec la température sous un champ sinusoïdal sur une gamme de fréquence pouvant varier selon les appareillages.

Les matériaux ferroélectriques « classiques » possèdent ce que l'on appelle un ordre polaire à longue portée qui se caractérise par une évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique indépendante de la fréquence. A contrario, cet ordre à longue distance est brisé pour certains matériaux, ce qui résulte en une dispersion des maxima en fonction de la fréquence : ce sont les matériaux ferroélectriques « relaxeurs ». Dans la suite de ce manuscrit, on dénommera les ferroélectriques « classiques » simplement ferroélectriques, et les ferroélectriques « relaxeurs » simplement relaxeurs. Un exemple est donné ci-dessous de ces deux comportements sur un échantillon céramique pour d'un côté le ferroélectrique et le relaxeur de l'autre (Figure I.11).

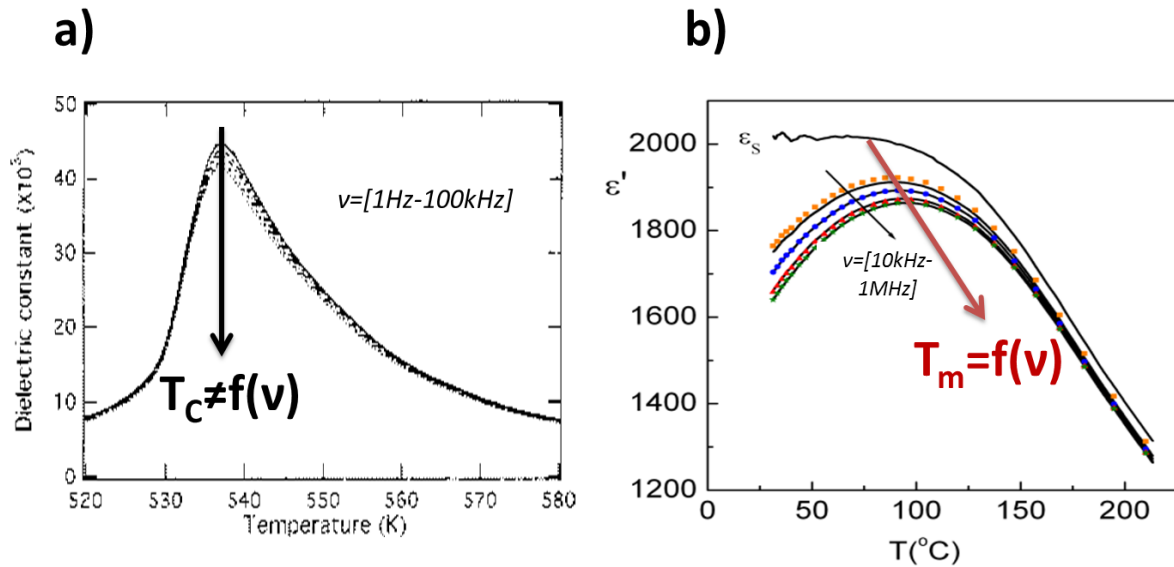


Figure I.11: a) Céramique ferroélectrique ($T_{MAX} \neq f$) pour le composé $\text{PbZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ dopé 1% en massique de Nb_2O_5 [23], b) Céramique relaxeur $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})_{0.975}\text{O}_3$ [24]

Maintenant que les concepts physiques sont posés, intéressons-nous aux matériaux ferroélectriques eux-mêmes, dont les plus courants sont les oxydes de structure pérovskite ou bronze quadratique de tungstène.

I.2 Les pérovskites

I.2.1 Pérovskites ferroélectriques

Les phases pérovskites ferroélectriques les plus connues sont le titanate de baryum BaTiO_3 , le titanate de plomb PbTiO_3 ou niobate de potassium KNbO_3 .

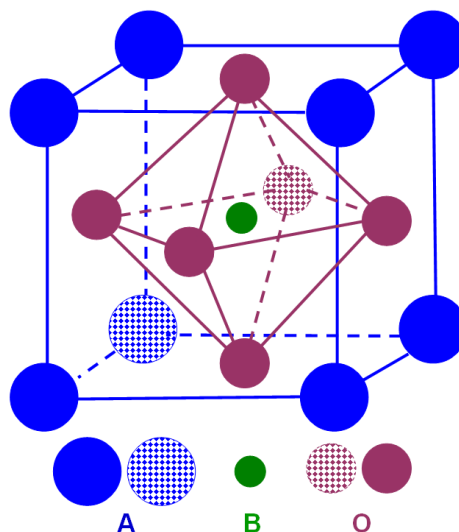


Figure I.12: Schéma de la maille élémentaire de la pérovskite.

Leur nom vient d'un minéralogiste russe, L.A. Perovski, qui les a découverts dans les mont Oural, en Russie occidentale. Ces composés sont un très bon exemple pour illustrer la théorie de Landau de l'abaissement de symétrie en correspondance avec un changement du paramètre d'ordre, à savoir la polarisation. Trois anomalies sont par exemple présentes dans la réponse diélectrique de BaTiO_3 , et correspondent chacune à une transition de phase claire avec réorientation de la polarisation (Figure I.13).

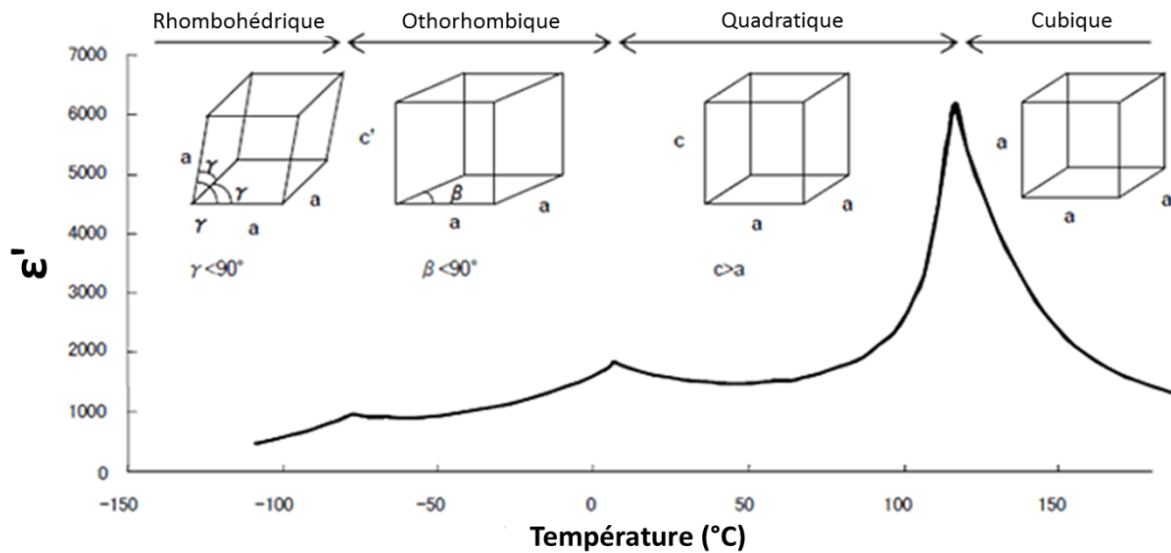


Figure I.13: Evolution en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique et de la symétrie cristalline de BaTiO_3

Le changement de direction de la polarisation macroscopique est créé par un changement d'orientation des domaines ferroélectriques. La mesure diélectrique sur des cristaux orientés dans certaines directions cristallographiques précises permet de mettre en évidence cette variation de l'orientation de la polarisation avec la température (Figure I.14).

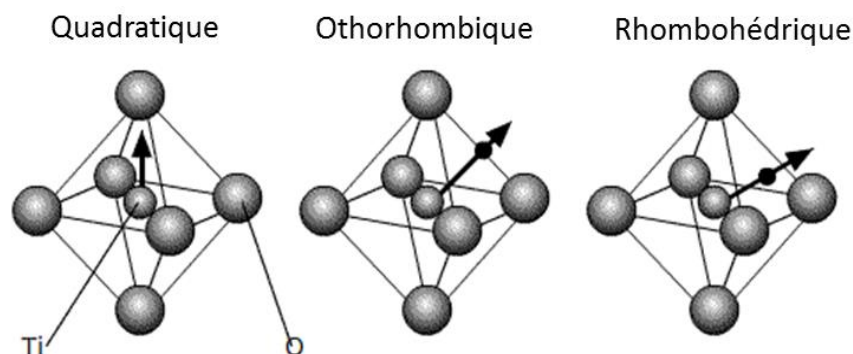


Figure I.14: Evolution de l'orientation des moments dipolaires dans les mailles ferroélectriques de la pérovskite

Ces pérovskites sont un cas d'école pour comprendre la ferroélectricité car l'abaissement de symétrie s'accompagne d'un changement structural majeur, par exemple le passage d'une symétrie cubique à une symétrie quadratique, qui peut se voir facilement en diffraction des rayons X. Nous verrons par la suite que ce n'est pas toujours le cas. En outre, précisons que la cristallographie des pérovskites est riche avec beaucoup de possibilités de substitutions dans le site cuboctaédrique (Ba, Sr, Pb...) comme dans les octaèdres (Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} ...), ce qui permet l'ajustement des températures de transitions (la substitution du baryum par le strontium dans BaTiO_3 fait baisser la T_C par exemple) ou la combinaison deux propriétés intrinsèques.

La ferroélectricité des pérovskites est due à la migration conjointe des cations occupant les octaèdres d'oxygène. De nombreux composés ferroélectriques ont été synthétisés, sous forme céramique, monocristalline ou couches minces depuis la découverte de BaTiO_3 et de ses propriétés piézoélectrique et ferroélectrique. Ils sont notamment largement utilisés dans la microélectronique pour réaliser des condensateurs accordables du fait de leur permittivité diélectrique très importante. Dans certaines céramiques pérovskites, comme le zirconate de plomb, on remarque l'apparition de double cycles d'hystérèses ferroélectriques, traduisant une séquence de transition paraélectrique-antiferroélectrique-ferroélectrique [24]

Nous allons voir maintenant que si la ferroélectricité est intrinsèquement permise par ces structures pérovskites, l'ordre à longue distance peut-être perturbé, ce qui engendre l'apparition d'une transition relaxeur en lieu et place de la transition ferroélectrique.

I.2.2 Pérovskites relaxeurs

Les pérovskites relaxeurs les plus répandues, tant à cause de leur propriétés intéressantes que leur intérêt fondamental, sont les PST $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$, les PIN $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ et surtout les PMN $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, ce dernier étant l'exemple que nous allons traiter [25].

Les composés de la famille $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, appelés PMN, ont été découverts dans les années 1950 par Smolenski [26]. Le PMN est un matériau particulièrement intéressant puisque sa permittivité est très importante ($\epsilon' = 20000$ à la température de transition) et la transition de phase paraélectrique-relaxeur ne s'accompagne pas d'un changement structural. Ce composé est l'échantillon témoin historique de toutes les recherches sur les relaxeurs [27]. Après plus de trente années de spéculations quant à l'origine de son comportement relaxeur [28], c'est l'obtention de monocristaux à la fin des années 1980 qui a permis d'étudier l'origine microscopique de ce comportement diélectrique. L'existence de fluctuations locales (invisibles en microscopie électronique) dans la composition, censée être homogène puisque la répartition des ions ferroélectriquement actifs de Mg^{2+} et Nb^{5+} est aléatoire, est à l'origine de cette distribution de températures de transitions.

Ces fluctuations locales s'accompagnent de la formation de régions riches en niobium appelées nano-régions polaires et leur nucléation démarre à la température dite de Burns T_B et s'intensifie lorsque l'on refroidit vers la température de transition T_m . Toutes ces nano-régions polaires ayant des polarisations, des tailles et des compositions locales propres, la température du maximum de leur permittivité est dépendante de la fréquence. Ce qui est remarquable, c'est la très bonne continuité et qualité des cristaux de PMN malgré ces fluctuations locales de compositions.

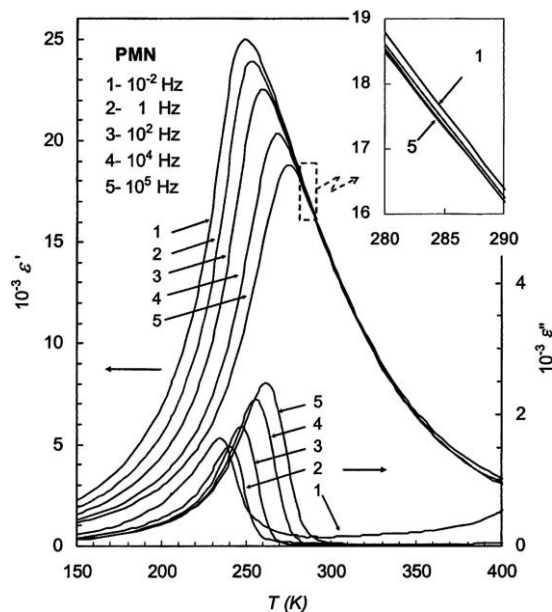


Figure I.15: Dépendance en température des parties réelle et imaginaire de PMN [29].

La dispersion en fréquence dans les relaxeurs au plomb comme le PMN peut être étudiée et caractérisée en utilisant la loi de Vogel-Fulcher, qui permet de déterminer l'énergie d'activation et la température de gel des nano-régions polaires. C'est un modèle très utile pour la caractérisation de nouveaux relaxeurs.

Aucune transition de phase n'a été observée en diffraction neutronique ou des rayons X sur les cristaux de PMN, au moins jusqu'à 5K, et la phase reste cubique de groupe d'espace $Pm3m$ [30]. Cependant, des analyses plus fines à haute température ont permis de déterminer la symétrie des nano-régions polaires en $R3m$ [31] qui permet la rotation des octaèdres autour de l'axe $[111]_{\text{CUBIQUE}}$.

I.2.3 Crossover relaxeur-ferroélectrique dans des solutions solides

L'exploration de nouvelles solutions solides, basées sur des substitutions isovalentes, comme le BTZ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ont mis en exergue un comportement diélectrique étonnant [25].

En effet, lorsque l'on substitue l'ion Ti^{4+} ferroélectriquement actif par l'ion Zr^{4+} , le comportement diélectrique passe de ferroélectrique à relaxeur pour des taux de substitutions supérieurs à $x_{\text{f-r}}$ (ferroélectrique-relaxeur)=0,27 (Figure I.16). Ce passage d'un état ferroélectrique à un état relaxeur sous l'influence de la composition chimique est appelé "crossover ferroélectrique-relaxeur".

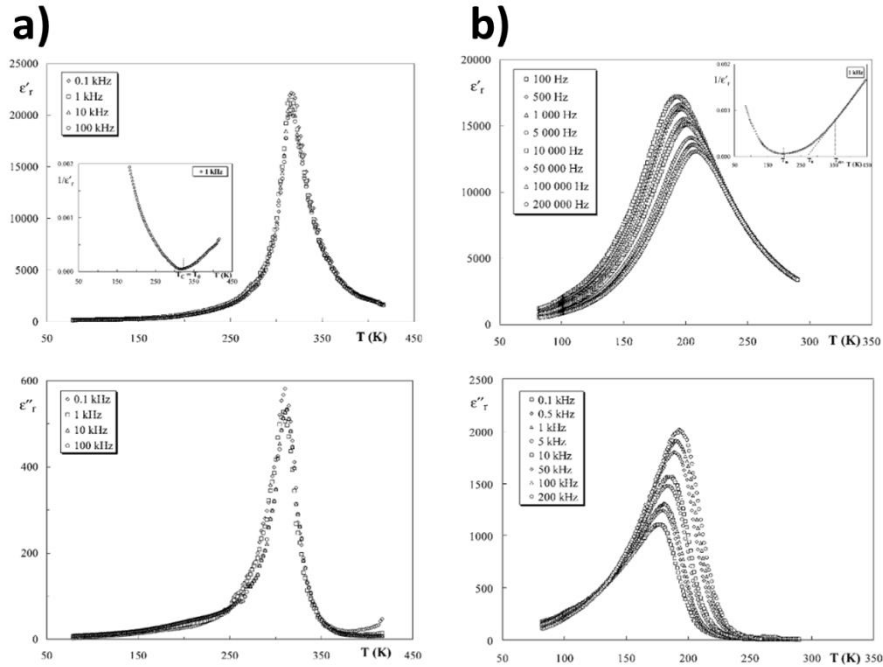


Figure I.16: Dépendance en température des parties réelles et imaginaires de permittivité diélectrique: a) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$ ferroélectrique et b) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35})\text{O}_3$ relaxeur[25].

De même, si on remplace cette substitution isovalente par une substitution hétérovalente des ions Ti^{4+} par les ions Nb^{5+} , on modifie largement le diagramme de phase diélectrique (Figure I.17), et le paramètre d'un $x_{\text{f-r}}$ passe de 0,27 à 0,06. Précisons tout de même que la charge 5+ du niobium provoque l'apparition d'une demi lacune de baryum dans la maille afin de préserver l'électronéutralité du composé par la relation $\text{Nb}^{5+} + 1/2 \square \rightarrow (1/2)\text{Ba} + \text{Ti}^{4+}$.

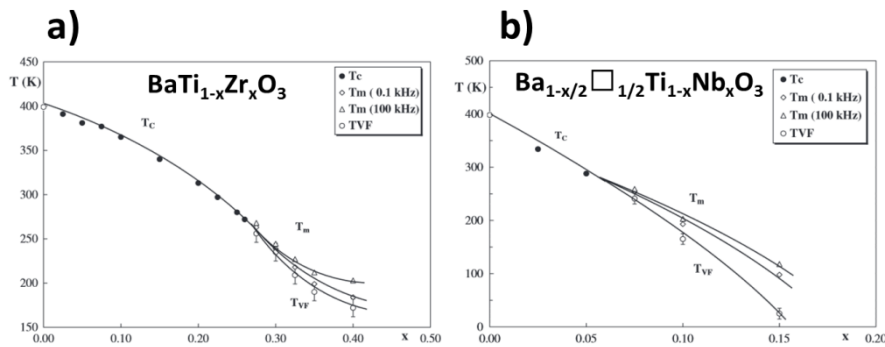


Figure I.17: Variations des températures de transitions T_c , T_m et T_{VF} pour des céramiques des systèmes : a) $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ et b) $\text{Ba}_{1-x/2} \square_{1/2} \text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ [25].

Un autre système dérivé du PMN a été largement étudié ces dernières vingt années. Il s'agit du PMN-PT, où dans la notation formulaire de base de la pérovskite ABO_3 , le site A est occupé par le plomb et les sites B par le manganèse Mn^{2+} , le niobium Nb^{5+} et le titane Ti^{4+} . Des mesures diélectriques sur cristaux orientés [001] ont montré l'apparition d'une anomalie indépendante de la fréquence à plus basse température et sa coexistence avec la transition relaxeur à 135K, lorsque le cristal est polarisé. [32, 33].

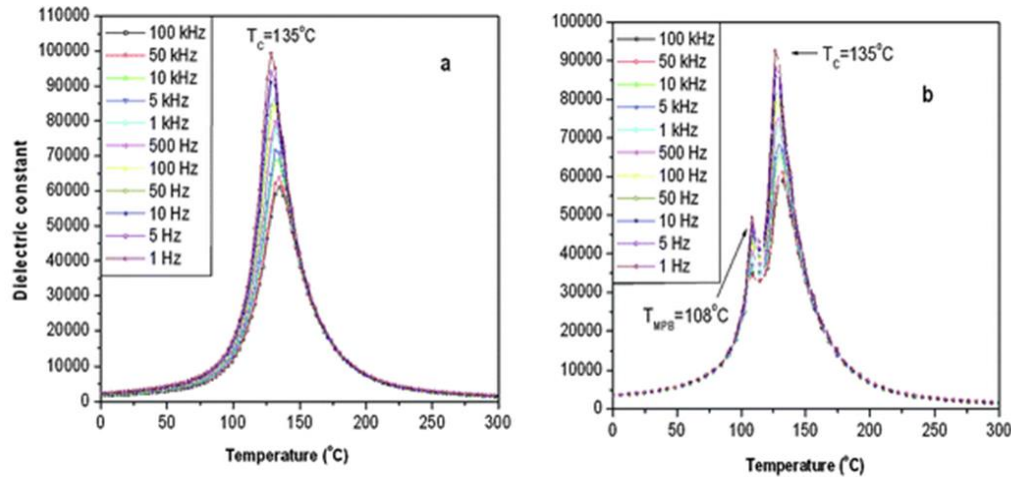


Figure I.18: Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique sans (a) et sous polarisation (b) sur un cristal PMN-0,31PT orienté [001] [32].

Cette transition indépendante de la fréquence à basse température est en fait dénommée transition de phase morphotropique et est associée au passage d'une structure rhomboédrique à quadratique. Obtenir des compositions proches des limites de cette phase morphotropique est très intéressant d'un point de vue applicatif, car celles-ci présentent des T_C très élevées tout en conservant un effet piézoélectrique puissant [34].

Dans PMN-PT, on a alors une transition ferroélectrique/relaxeur puis une transition relaxeur-paraélectrique lorsque l'on réchauffe l'échantillon, typiquement ordre \rightarrow pseudo-désordre \rightarrow désordre. Même si ce phénomène est encore discuté aujourd'hui, il ne contredit la loi Landau ni le second principe de la thermodynamique selon lesquels si on refroidit, on induit de l'ordre.

Etant donné que nous nous situons dans l'ère du « sans plomb », il a été décidé d'également présenter une solution solide $(1-x)BaTiO_3-xAgNbO_3$ pour illustrer ces signatures diélectriques relaxeurs-ferroélectriques qui coexistent dans un même matériau, sans application de champ.

Ces composés présentent également une séquence de transition complexe, mise en évidence par Lei et Ye en 2008 [36], (Figure I.19).

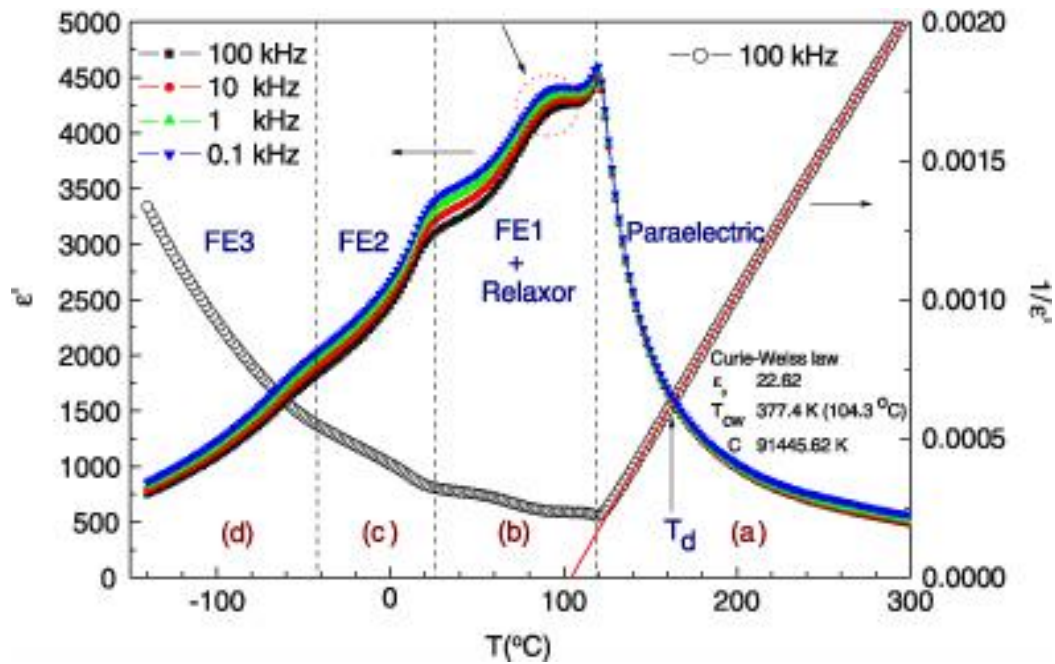


Figure I.19: Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique mesurée en refroidissement. La figure de droite est l'inverse de la partie réelle de la permittivité diélectrique à 100kHz avec son ajustement Curie-Weiss. [35]

On observe trois transitions de phase dans la partie réelle de permittivité, ainsi qu'un pic additionnel à 100K environ. Ce pic suit la loi de Vogel-Fulcher, ce qui indique un comportement relaxeur. C'est un cas typique de ce qui est appelé dans la littérature le phénomène de ré-entrance, c'est-à-dire la coexistence d'une matrice ferroélectrique ordonnée à longue distance et d'un état relaxeur désordonné. Dans cette publication une théorie a été avancée : il y a une rupture partielle de l'ordre ferroélectrique à longue distance assuré par le baryum et le titane par la double substitution de l'un et l'autre par l'argent Ag^+ et le niobium Nb^{5+} de tailles et charges différentes, augmentant le désordre chimique et engendrant l'apparition de régions chimiquement ordonnées (COR, chemically ordered regions) et de nano-régions polaires riches en niobium (PNR, polar nano-regions). De plus cet état relaxeur apparaît dans la phase quadratique, ce qui n'avait jusque-là jamais été observé, les états relaxeurs conventionnels apparaissant usuellement dans une phase cubique. Pour finir, les zones (c) et (d) correspondent à des phases ferroélectriques orthorhombiques et rhomboédriques.

Le cadre des pérovskites étant posé, nous pouvons maintenant passer à la description de la structure TTB, ses propriétés structurales ainsi que diélectriques.

I.3. Les bronzes quadratiques de tungstène (TTB)

I.3.1 Description de la structure « TTB »

I.3.1.1 Une structure d'une grande flexibilité cristallographique

Les bronzes quadratiques de tungstène (TTB, Tetragonal Tungsten bronze) sont des composés de formule générale M_xWO_3 ($M=Li, Na, \dots, 0,33 \leq x \leq 0,60$), découverts en 1823 par Wölher, qui leur attribua le nom bronze à cause de leur aspect métallique. La phase prototype Na_xWO_3 a été la première obtenue, par réduction d'un mélange Na_2WO_3 et de WO_3 . Ces phases ont alors suscité beaucoup d'intérêt, dû à leur non-stœchiométrie provoquant des conductivités importantes. La notation de la formulation générale des TTB peut varier selon les compositions, de $M_{2x}B_2O_6$ à l'unité formulaire $M_{5x}B_5O_{15}$ en passant par $M_{10x}B_{10}O_{30}$. Plusieurs de ces notations seront reprises dans ce manuscrit. De nos jours, les niobates de structure TTB sont particulièrement réputés pour leurs propriétés d'optique non-linéaire ou piézoélectriques.

La structure TTB est un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres MO_6 liés entre eux par les sommets [14]. C'est une structure dérivée de la pérovskite, dans laquelle certaines "colonnes pérovskites" subissent une rotation de 45° (Figure I.20) tandis que le reste de la structure n'est que légèrement modifié, ce qui fait apparaître trois familles de canaux.

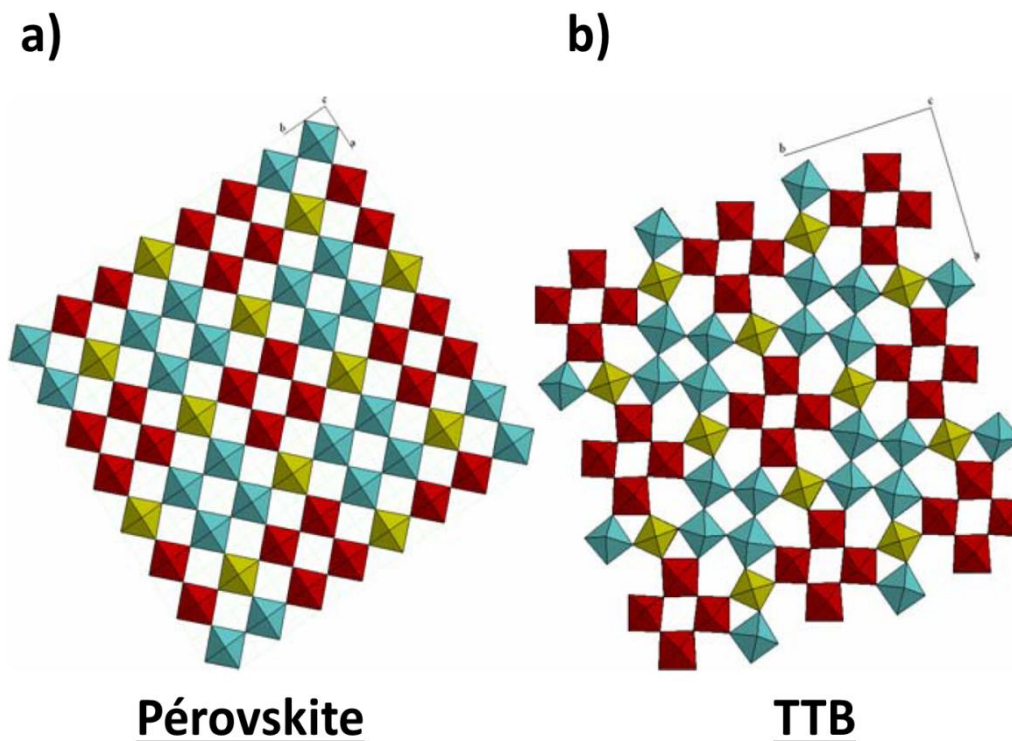
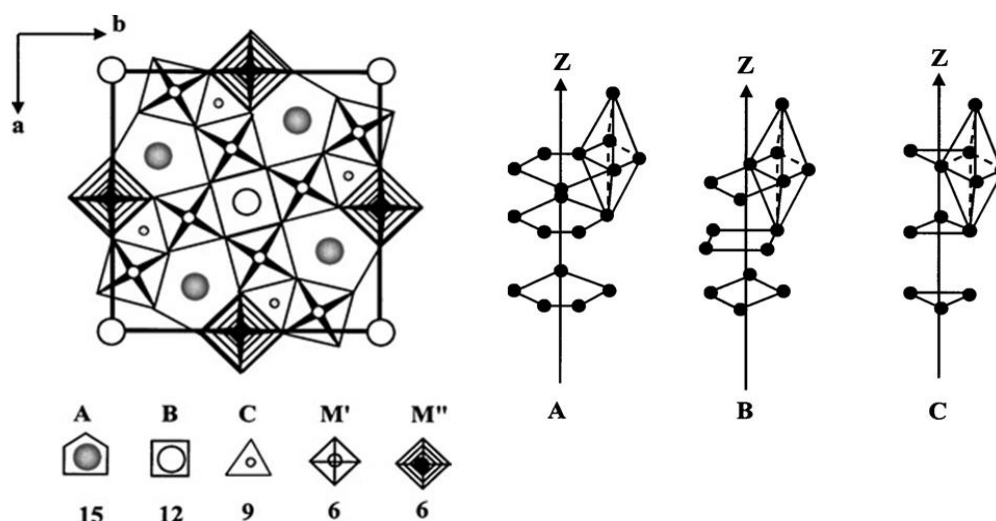


Figure I.20: Projection dans le plan ab de la : a) structure pérovskite classique, b) structure TTB dans laquelle les "colonnes pérovskites" rouges ont subi une rotation de 45° par rapport à leur orientation dans la structure pérovskite.

Ces trois types de canaux peuvent accueillir une grande variété de cations, de diverses tailles et valences (Figure I.21)



Formule générale : $A_2BC_2M'M''O_{15}$

Figure I.21: Représentation de la structure TTB de formule générale $A_2BC_2M'M''O_{15}$ dans le groupe d'espace $P4/mbm$ quadratique.

Les sites pentagonaux A sont préférentiellement occupés par des cations alcalins ou alcalino-terreux (Ba^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Ca^{2+}), les sites carrés B peuvent accommoder des cations significativement différent en termes de taille et de valence (Na^+ , Ba^{2+} , terres rares légères comme La^{3+} ...) et les sites triangulaires sont occupés par des cations de petite taille et faiblement chargés, généralement Li^+ . Les sites octaédriques sont usuellement occupés par des métaux de transition de valence élevée (Ta^{5+} , Nb^{5+} ...), mais peuvent accommoder des cations moins chargés (Fe^{3+} , Ga^{3+} ...). La particularité de cette structure est donc sa grande flexibilité, également mise en évidence par sa capacité à accueillir un même atome dans deux sites différents, comme, par exemple, dans les solutions solides SBN $Sr_xBa_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ ou CBN $Ca_xBa_{5-x}Nb_{10}O_{30}$, où le baryum occupe simultanément les canaux pentagonaux et carrés. On distingue en outre 3 catégories de TTB : à canaux pleins (comme le KLN $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ [36]), à canaux partiellement remplis (comme le « BANANA » BNN $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ [37]) et à canaux libres (comme le CBN pour $0,2 < x < 0,4$ ou SBN pour $0,2 < x < 0,8$ [38]). Les propriétés physiques associées dépendent fortement de la distribution des cations et de la présence de lacunes cationiques. Ainsi, il est possible de trouver dans la littérature des TTB aussi bien ferroélectriques comme le BANANA [39] que relaxeurs comme le composé $Sr_2LaTi_2Nb_3O_{15}$ [40].

Passons maintenant à la description de la maille TTB simple, et de ses dérivés.

I.3.1.2 De la maille simple modulée à la maille multiple : descriptions quadratiques et orthorhombiques

Les oxydes ferroélectriques, comme le prévoit la théorie de Landau, sont souvent le lieu de transition structurales par abaissement de symétrie à la transition paraélectrique-ferroélectrique. Certains en possèdent même plusieurs, comme le Banana $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [41] (Figure I.22). Contrairement à la pérovskite BaTiO_3 , la structure de ce TTB reste quadratique entre la phase paraélectrique et ferroélectrique à 850K, l'abaissement de symétrie n'étant causé que par la disparition d'un centre d'inversion et le passage d'une structure décrite dans le groupe d'espace $P4/\text{mbm}$ (n°127) à une description dans le groupe $P4\text{bm}$ (n°100).

La séquence de transition ne s'arrête pas là, puisque si l'on abaisse encore la température, une transition vers une phase présentant une modulation incommensurable intervient à 570K. La modulation est un effet structural aux causes souvent multiples et qui est généralement associée à un déplacement des atomes de leur position d'équilibre, déplacement dont la périodicité est incompatible avec la périodicité de la structure cristalline de base. Cet aspect particulier de la cristallographie des TTB sera abordé ultérieurement dans ce chapitre.

A partir de 543K, la structure peut être décrite dans une structure orthorhombique de groupe d'espace $\text{Bbm}2$ (n°40), de paramètres de maille $a=35,19\text{\AA}$, $b=17,62\text{\AA}$, et $c=3,99\text{\AA}$. Plus particulier encore, à 113K la structure redevient quadratique et est décrite dans le groupe d'espace $P4\text{bm}$, avec des paramètres de maille proche de ceux déjà observés entre 850K et 570K [42].

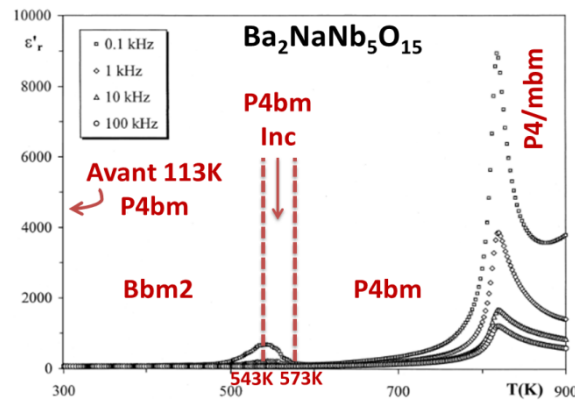


Figure I.22: Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique du composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BANANA) [40] avec phases en présences déterminées par Schneck et al [42]

Plus généralement, la structure TTB dans la phase ferroélectrique peut être décrite de plusieurs manières, à l'aide de mailles simples ($a=b=12,5\text{\AA}$, $c=4\text{\AA}$), de symétrie quadratique ($P4\text{bm}$) ou orthorhombique ($P\text{ba}2$), mais aussi à l'aide mailles multiples comme le rappelle la figure I.23.

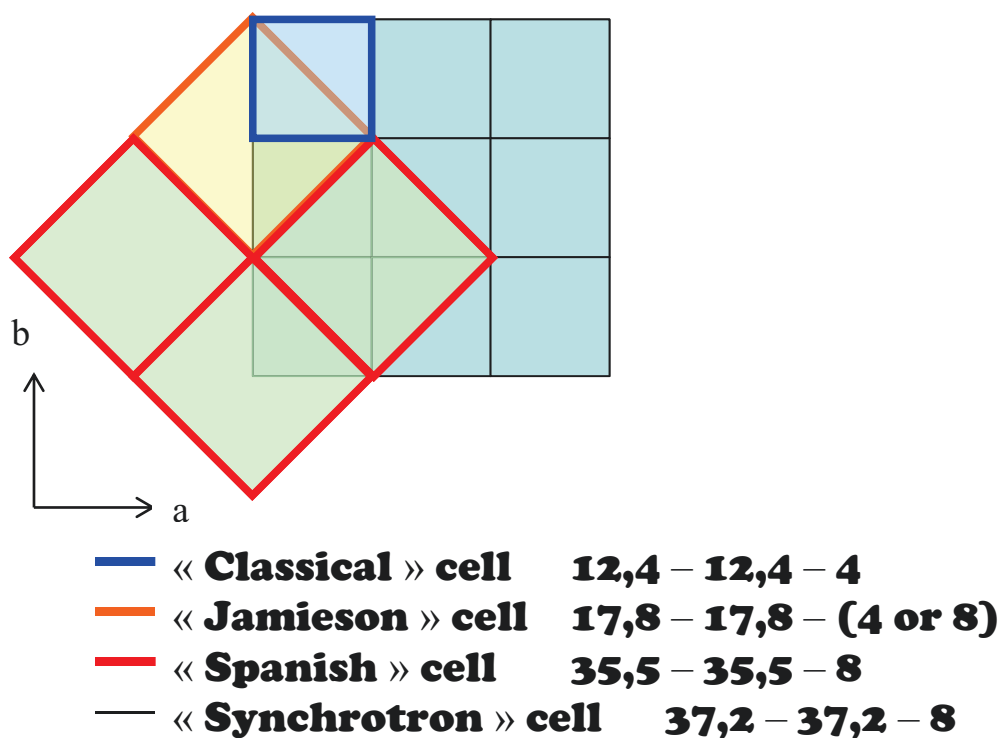


Figure I.23: Variétés de descriptions de maille TTB

Ainsi, un grand nombre de description de structure quadratiques et orthorhombiques sont référencées pour divers types de TTB. Quelques une d’entre elles sont données dans le tableau I.1, décrites à partir de la maille quadratique simple.

a-b-c	12,5-12,5-4	12,5-12,5-4	$\sqrt{2}a-\sqrt{2}b-c$	$2\sqrt{2}a-\sqrt{2}b-2c$	$2\sqrt{2}a-2\sqrt{2}b-2c$
Groupe d'espace	P4bm(100)	Pba2(32)	Cmm2(35)	Bbm2(40)	Im2a(46)
références	[43]	[44]	[37]	[45] + [46]	[47]

Tableau I.1: Liste non exhaustive des groupes d’espace utilisés dans la littérature sur des composés cristallisant dans la structure TTB en fonction des différentes mailles élémentaires.

De plus, les paramètres de maille a et b orthorhombique étant souvent très proches, et la distorsion ferroélastique faible, les phases orthorhombiques sont souvent désignées par le terme « pseudo-quadratique ».

La résolution de la structure moyenne ne prend pas en compte une éventuelle modulation, mais elle peut en être fortement perturbée. L’importance d’obtenir des monocristaux afin d’affiner la structure modulée est primordial, car la simple résolution par la méthode Rietveld sur des données poudres en DRX ou en diffraction neutronique ne permet généralement pas de l’observer et/ou de la prendre en compte.

I.3.1.3 Des structures modulées commensurables aux incommensurables

Une structure modulée se caractérise par une perturbation périodique ou apériodique de la structure cristalline de base. Expérimentalement, cela se traduit par l'apparition de taches satellites sur les clichés de diffraction électronique, neutronique ou des rayons X (sur monocristal). Le vecteur de modulation se décrit de la manière suivante dans l'espace réciproque:

$$q = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^* \quad (\text{Equation I.16})$$

où α , β , γ sont les composantes de la modulation dans les différentes directions cristallines.

Si un ou plusieurs de ces paramètres est irrationnel, la structure modulée est dite incommensurable ou apériodique. Si au contraire ils sont tous rationnels, la structure modulée est dite commensurable ou périodique. La résolution de telles structures nécessite dans un premier temps la résolution de la structure moyenne en 3D et, dans un deuxième temps, une résolution de la structure modulée en 3+n dimensions (où n est le nombre de paramètres de modulation indépendants). La résolution se fait alors dans le formalisme du superspace.

La famille des TTB présente fréquemment une modulation bidimensionnelle, qui dans une maille quadratique de base ($a=b=12,5\text{\AA}$, $c=4\text{\AA}$) est caractérisée par le couple de vecteurs de modulation (q_1 , q_2) :

$$q_1 = (\alpha, \alpha, \frac{1}{2}) \text{ et } q_2 = (\alpha, -\alpha, \frac{1}{2}) \quad (\text{Equation I.17})$$

Si le paramètre α est rationnel, par exemple 0,25, alors la structure est modulée commensurable et peut être décrite à l'aide d'une sustructure.

Le meilleur moyen d'observer, résoudre et étudier la structure modulée est d'utiliser la diffraction neutronique ou des rayons X sur monocristal. Néanmoins, et notamment dans le cas de solutions solides céramiques, si l'on souhaite simplement confirmer ou observer sa présence, l'utilisation de la diffraction électronique est très répandue, notamment sur BNN ou SNN [48].

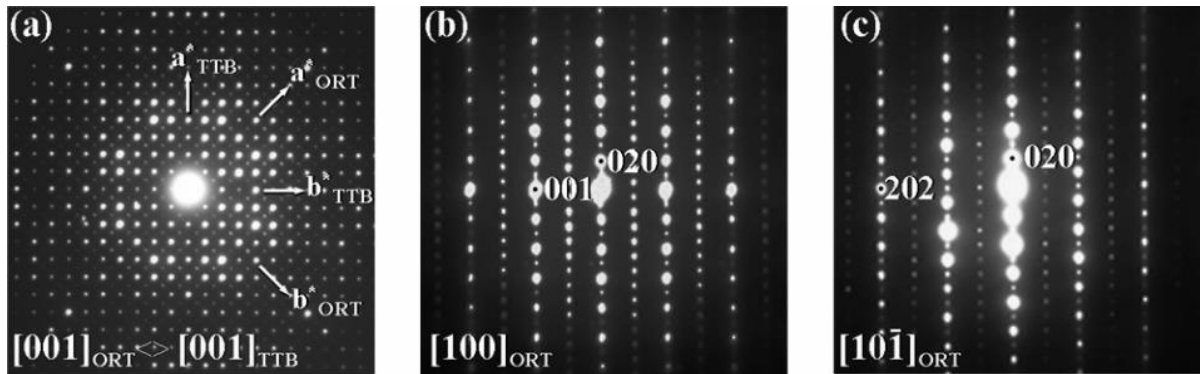


Figure I.24: Clichés de diffraction électronique à transmission des zones d'axes a) $[001]_{ORT}$, b) $[100]_{ORT}$, (b) $[10-1]_{ORT}$ avec indexation de certaines taches [48].

La comparaison entre BNN et SBN est particulièrement intéressante pour illustrer la modulation et ses liens avec la substitution. En effet, si le composé BNN a vu tous ses pics de diffraction être indexés pendant l'affinement DRX Rietveld sur poudre dans le groupe d'espace Cmm2 (de paramètres : $(\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times \sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times c_{\text{TTB}})$), l'apparition de pics supplémentaires dans le cas de SNN est particulièrement intrigante. Le diffractogramme de celui-ci a finalement été indexé dans la surstructure du groupe d'espace Im2a ($2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$). La preuve directe de ce changement de structure a été confirmée par l'obtention de deux clichés de diffraction électronique, d'une part selon l'axe de zone $[001]_{\text{ORT}}$ qui montre l'apparition des satellites au centre de carré de spots principaux. D'autre part selon l'axe de zone $[100]_{\text{ORT}}$ il apparaît des strates intermédiaires de satellites espacés régulièrement, ainsi que des satellites d'ordre supérieur entre les contributions de la structure de base. Ce sont les preuves d'une structure modulée commensurable, ce qui signifie que la substitution du baryum par le strontium a transformé la modulation incommensurable du Banana en une modulation commensurable dans $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

Depuis une trentaine d'années, de nombreux monocristaux de différentes solutions solides de TTB ont été obtenus (par différentes méthodes, mais souvent par méthode de Czochralski) et ont vu leur structure affinée dans le superspace 3+2D à la température ambiante. Ainsi on peut recenser les composés suivants : SBN61 ($\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$) [49], CBN28 ($\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$) [50] et KNSBN ($\text{K}_{0,085}\text{Na}_{0,07}\text{Sr}_{0,56}\text{Ba}_{0,38}\text{Nb}_2\text{O}_6$) [51]. Les paramètres de modulation correspondant sont relativement constants (de 0,29 à 0,31) et il semble qu'aucune corrélation n'ait été faite entre les paramètres de modulations et les paramètres de maille. L'affinement du paramètre de modulation dans ces solutions solides à l'ambiante, alors dans la phase ferroélectrique, prend en compte une structure de base quadratique et donc non-centrosymétrique P4bm (et non P4/mbm).

L'effet de la substitution sur la modulation a été maintes fois confirmé. Des enregistrements 3+2D effectués sur des monocristaux de CBN 28 et CBN28:Ce(2%) ont révélé un changement du paramètre de modulation de 0,2942 à 0,2875 [50]. De plus lors de cette étude, il a clairement été établi que le site pentagonal possède plusieurs types de modulation : de densité d'occupation, de position avec une amplitude non négligeable de 0,1Å ainsi qu'une modulation des paramètres de déplacements atomiques. L'interprétation de l'auteur est que cette modulation est alors à l'origine de la modulation displacive d'environ 0,2Å des oxygènes et du tilt coopératif des octaèdres d'oxygènes. L'inverse est aussi cohérent, et notre approche va dans ce sens : identifier le mouvement des oxygènes à la cause et celui du site pentagonal à la conséquence.

Enfin, il est intéressant de mentionner que des mesures en températures [600K-300K] du suivi de la modulation sur le CBN28 ont été menées avec succès [52]. L'augmentation du paramètre de modulation α de 0,25 à 0,30 a été relié à la baisse du paramètre de maille a et donc une contraction de la maille. Cela pourrait signifier que si les paramètres de maille évoluent (et avec eux la périodicité de la structure moyenne de base), la périodicité de la modulation n'évolue peut-être pas ou très peu. De plus, des enregistrements de suivi de la modulation en température sur le BNN ont montré une hystérèse thermique, le paramètre de modulation variant de 0,254 à 0,28 de 300K à 570K [46]. En refroidissement l'évolution est douce alors qu'en réchauffement le changement est plus radical à l'approche de 570K.

Si la modulation a largement été étudiée à température ambiante, mais aussi à haute température, et qu'un lien a été fait avec les propriétés d'optique non linéaire il n'a en revanche pour l'instant pas été possible de la relier formellement à un comportement diélectrique particulier [53]. En effet, sur le CBN28 par exemple, la modulation est bien établie dans l'état ferroélectrique mais persiste dans l'état paraélectrique [50].

I.3.2 Propriétés diélectriques des TTB

I.3.2.1 Comportement ferroélectrique « classique » des TTB

La figure I.25 présente l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température du SNN $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [48].

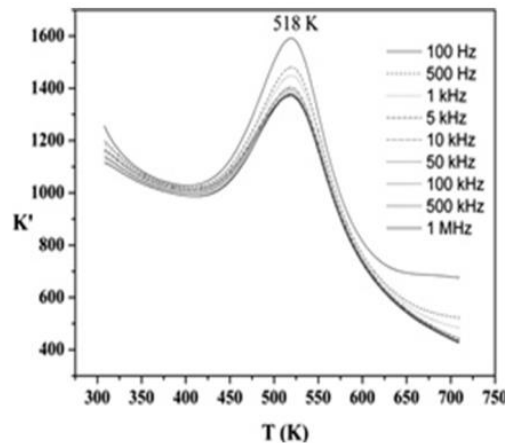


Figure I.25: Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique de $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ SNN [48].

L'amplitude de la transition ferroélectrique ainsi que les pertes associées dépendent fortement de la composition, notamment lorsqu'un écart à la stœchiométrie est observé. Analogiquement aux pérovskites, l'apparition d'une polarisation spontanée et d'une signature ferroélectrique en mesures diélectriques est due à la migration des niobiums au centre des octaèdres d'oxygènes NbO_6 .

De plus, le grand potentiel de substitution offert par la structure se traduit également par une grande richesse de propriétés physiques, notamment diélectriques. Le simple changement du strontium Sr^{2+} par du baryum Ba^{2+} impacte grandement la signature diélectrique, notamment la température de Curie chez les ferroélectriques, du BNN $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($T_C = 853\text{K}$) [37] au SNN $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($T_C=520\text{K}$) [54].

Par la substitution de la terre rare en site carré, dans les systèmes qui contiennent de tels éléments, on peut également transformer un ferroélectrique en relaxeur, comme lorsque l'on passe du composé $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ au TTB $\text{Ba}_2\text{NdTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ [55] (Figure I.26).

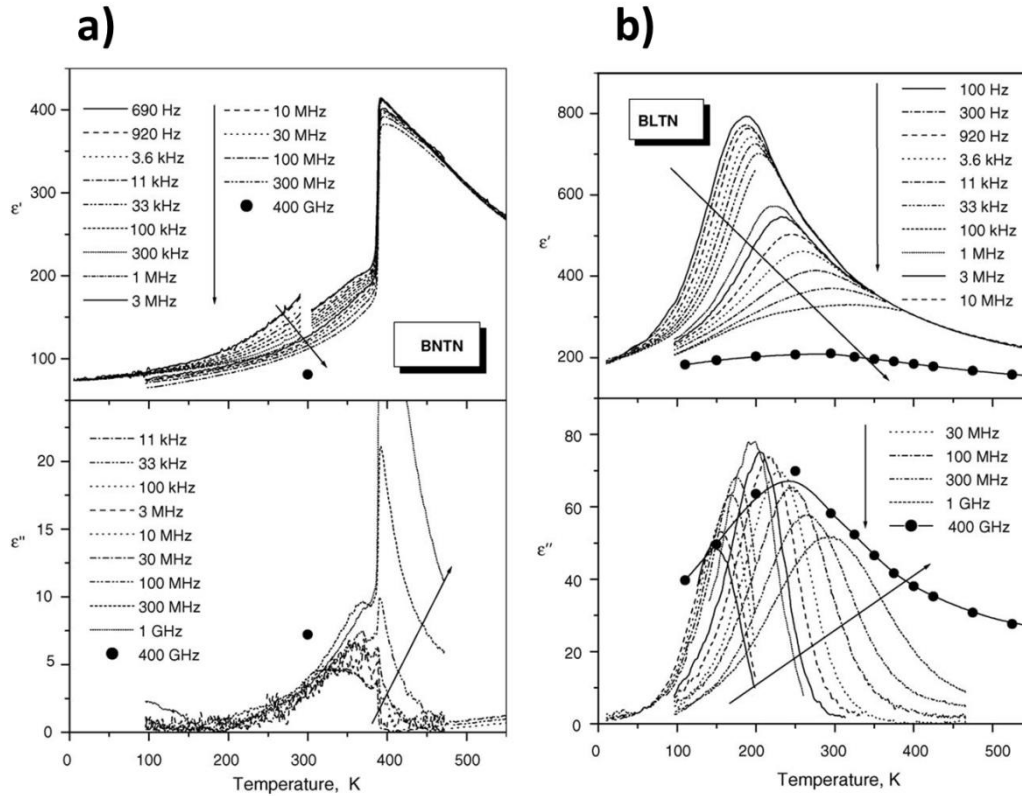


Figure I.26: Dépendance en température des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique dans des céramiques de BNTN(a) et BLTN(b). Les fréquences de mesures respectives sont indiquées sur les figures [55].

Il est à noter que la transition relaxeur de BLTN suit la loi de Vogel-Fulcher avec une température de gel à 40K. De plus, il est impossible d'induire un état ferroélectrique dans la phase relaxeur, et donc d'obtenir des cycles d'hystérèses ferroélectriques, ce qui la distingue *a priori* des relaxeurs pérovskites céramiques.

Les propriétés diélectriques, notamment la T_C , sont donc très sensibles à la taille, la configuration électronique, la valence ou le désordre cationique dans les TTB [56]. De plus, la substitution en site B semble être capable de changer l'état ferroélectrique « classique » en état relaxeur et vice versa.

I.3.2.2 De la phase ferroélectrique à la phase relaxeur : substitutions cationiques

Ainsi, analogiquement à la pérovskite (Ba,Sr)TiO₃, afin de garder la permittivité élevée de BaTiO₃ mais d'ajuster la T_C par la dissolution de strontium, de nouvelles solutions solides TTB, comme par exemple BNN-SNN, ont été étudiée. Une baisse de la T_C de celle du BNN vers le SNN en est la conséquence directe [57].

De même, si on reprend le système décrit précédemment de BLTN, relaxeur entre 185K et 300K [$100\text{Hz} < \nu < 1\text{GHz}$], une substitution dans le site A du baryum par le strontium augmente la gamme de température T_m de transitions (Figure I.27) [58]

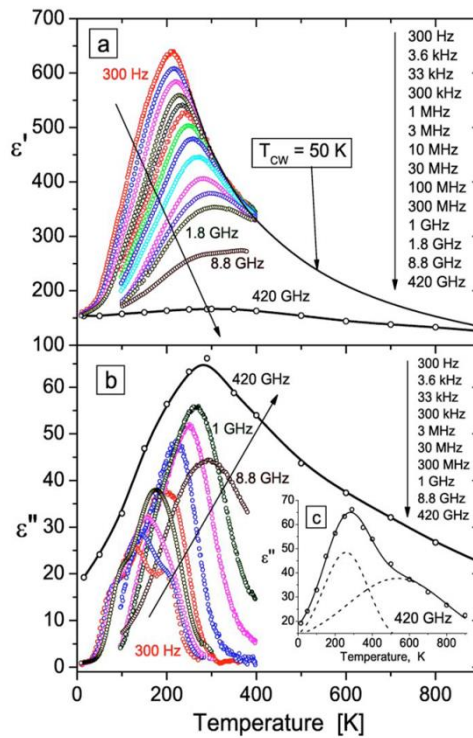


Figure I.27: Dépendance en température des permittivités réelles et imaginaires de $\text{Sr}_2\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ [58]

Très peu de différences sur la position de la transition avec T_m variant sur 210-305K sur [$300\text{Hz}-1,8\text{GHz}$] au lieu de 185-300K sur [$100\text{Hz}-1\text{GHz}$]) mais une légère variation de la température de Vogel-Fulcher T_{VF} (40K et 85K) sont provoquées par cette substitution. Comme dans le cas de BLTN, aucun cycle d'hystérèse ferroélectrique n'a pu être obtenu dans la phase relaxeur. Cette impossibilité, conjuguée aux valeurs de T_{CW} (50K pour SLTN), plus proches des ferroélectriques pérovskites que des pérovskites relaxeurs sans plomb font conclure à l'auteur que la différence de nature entre l'état relaxeur dans ces TTB et l'état relaxeur dans les pérovskites se situe dans la dynamique des nano-régions polaires [58].

On peut remarquer que l'impossibilité d'induire un état ferroélectrique dans la phase relaxeur d'un TTB n'est pas une règle générale, puisque cela a été possible sur le système $\text{Ba}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Nb}_{3,5}\text{O}_{15}$ [59], ce qui les rapproche fortement des pérovskites relaxeurs sans plomb où de fortes corrélations entre nano-régions polaires peuvent être induites par le champ électrique, jusqu'à un état ferroélectrique.

La substitution en site A dans la matrice TTB, contrairement à celle en site B, semble conserver l'état ferroélectrique « classique » ou relaxeur du composé initial, il n'y a pas création d'un état intermédiaire. Des cas particuliers sont néanmoins répertoriés, que nous aborderons ci-après avec les $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ et les solutions solides en dérivant. En effet, si l'on substitue le baryum par le strontium dans le TTB ferroélectrique $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, et ce à un taux de 5%, l'état ferroélectrique est supprimé [60].

Certaines solutions solides TTB, comme le $\text{Ba}_{2,14}\text{Li}_{0,71}\text{Ta}_{2,5}\text{Nb}_{2,5}\text{O}_{15}$, présentent deux séquences de transitions, une à basse température dispersée en fréquence et potentiellement relaxeur, et une à plus haute température indépendante de la fréquence et ferroélectrique [61]. La mesure de cycles d'hystérèses ferroélectriques n'a été possible qu'entre les deux transitions (aux températures notés T_0 et T_C). L'interprétation d'un tel phénomène sous l'angle de la théorie de Landau, a mené les auteurs à considérer un état antiferroélectrique à basse température (Figure I.28).

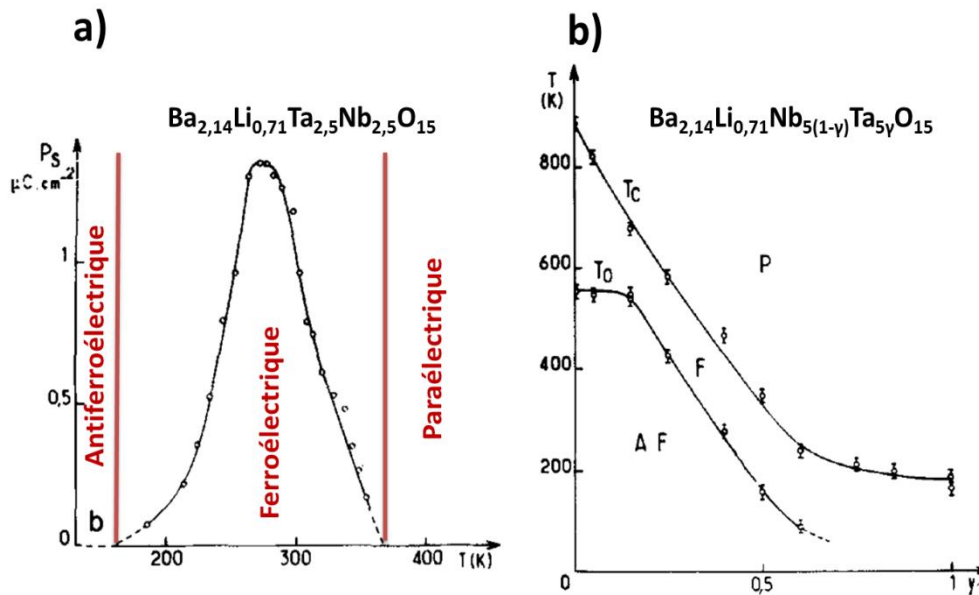


Figure I.28: a) Variation de la polarisation spontanée en fonction de la température pour la composition $\text{Ba}_{2,14}\text{Li}_{0,71}\text{Ta}_{2,5}\text{Nb}_{2,5}\text{O}_{15}$ et b) Diagramme de phase de la solution solide $\text{Ba}_{2,14}\text{Li}_{0,71}\text{Nb}_{5(1-\gamma)}\text{Ta}_{5\gamma}\text{O}_{15}$ ($0 < \gamma < 1$) [61].

En tout état de cause cela va dans le sens de la théorie de Landau, qui prévoit que tout abaissement de température voit une augmentation de l'ordre. Si on considère simplement la polarisation spontanée et des phases seulement ferroélectriques, on voit que ce n'est pas le

cas. En revanche la considération d'une transition ferroélectrique-antiferroélectrique pourrait être une explication plausible, comme le propose l'auteur.

Ainsi, cette flexibilité de la structure TTB conjuguée à l'observation des différentes signatures diélectriques permettent la formulation de comportements exotiques : associer un composé ferroélectrique et un composé relaxeur. C'est la démarche menée par notre groupe à l'ICMCB de Bordeaux, et nous allons maintenant nous attarder sur un exemple de solutions solides où le cation en site B carré provoque alternativement selon sa nature une transition ferroélectrique ou une transition relaxeur : les TTB $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$.

I.3.2.3 Cas particulier des TTB $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$

Découverts en 1960 par Fang [62], les recherches sur les composés $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, ont été réouvertes au milieu des années 2000 faisant suite à une idée d'intégrer du fer à la structure pour combiner des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques et ainsi induire une phase multiferroïque intrinsèque (c'est-à-dire la combinaison de deux ordres ferroïques dans une même phase) sur le modèle pérovskite de BiFeO_3 . Si une polarisation et une aimantation spontanées ont bien été obtenues, il a été montré que les propriétés magnétiques sont dues à une phase secondaire ferrimagnétique, l'hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [63]. Dans le même temps une corrélation entre la terre rare dissoute, les volumes de maille de ces TTB et leurs propriétés diélectriques a été établie. En effet, les composés au lanthane, praséodyme et gadolinium sont des purs relaxeurs, quand les composés au néodyme, europium et samarium sont ferroélectriques. Le site carré B est donc vu comme le centre de la relation cristallographie-propriétés diélectriques.

Comme nous l'évoquions un peu plus tôt, à l'aune de ces observations, l'idée a germé de formuler des compositions mixtes de plusieurs terres rares dans le site B carré, et ainsi induire un état relaxeur et ferroélectrique (crossover) au sein d'un même échantillon. Les travaux de E. Castel et. al [64] vont dans ce sens avec la substitution du néodyme par le praséodyme et l'étude de la solution solide $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 1$) (Figure I.29). Les transitions relaxeurs sont de plus parfaitement modélisées par la relation de Vogel-Fulcher, se rapprochant donc du modèle relaxeur canonique des pérovskites PMN.

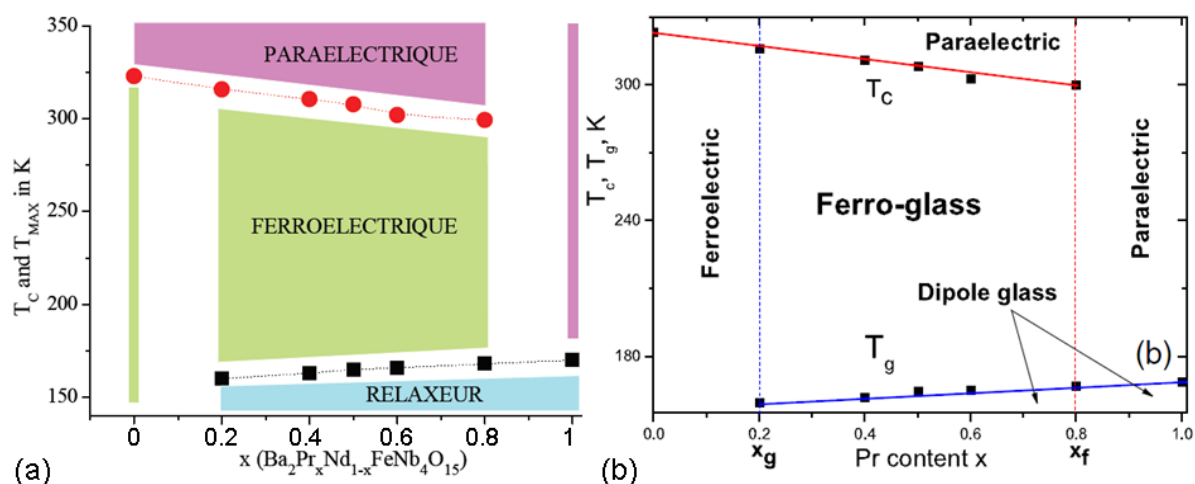


Figure I.29: Evolution des températures d'anomalie diélectrique à 1 MHz pour des céramiques de la solution solide $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$, a) sur des données expérimentales (T_m température de transition relaxeur, T_c température de transition ferroélectrique) [64], et b) déduites en s'appuyant sur un modèle d'Ising (T_g pour l'état verre dipolaire) [65].

Suite à la publication de cette étude, V.A. Stephanovich a remarqué une ressemblance du diagramme de phase diélectrique de cette solution solide avec les diagrammes de phases de type verre de spin en magnétisme. Il proposa alors un modèle où l'état basse température n'est plus relaxeur mais verre dipolaire à partir de calculs utilisant le modèle d'Ising. L'état intermédiaire est alors décrit comme un mélange ferroélectrique-verre dipolaire appelé ferro-glass (Figure I.29.b).

Dans la même période, une solution solide de composition ajustée $\text{Ba}_{6-2x}\text{Eu}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ($0,6 \leq x \leq 1$), avec une double substitution de l'euprium par le baryum et du fer par le niobium, a été étudiée [66]. La même observation que pour la solution solide PrNd a été faite : pour $x=1$, on a le composé TTB pur néodyme ferroélectrique, pour des compositions de $x=0,95$ à $x=0,8$, on observe deux transitions diélectriques caractéristiques d'un état relaxeur puis d'un état ferroélectrique (dans cet ordre en réchauffement), et pour x inférieur à 0,8, une seule transition relaxeur (Figure I.30).

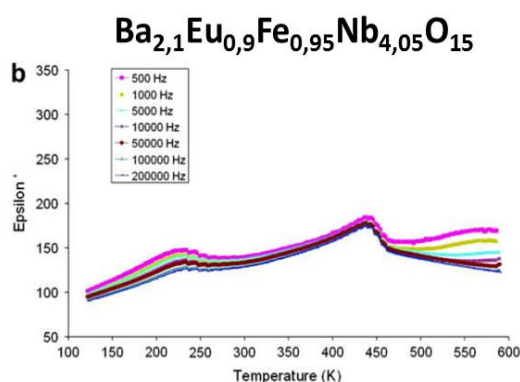


Figure I.30: Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique d'une céramique de composition $\text{Ba}_{2,1}\text{Eu}_{0,9}\text{Fe}_{0,95}\text{Nb}_{4,05}\text{O}_{15}$

Une étude assez poussée de la dynamique du TTB néodyme ferroélectrique pur a montré que des mesures réalisées en réchauffement n'ont absolument pas le même profil qu'en refroidissement, la température de Curie T_C étant abaissée de plusieurs dizaines de degrés au cours de ces dernières (Figure I.31) [Coll. O. Bidault, 2007].

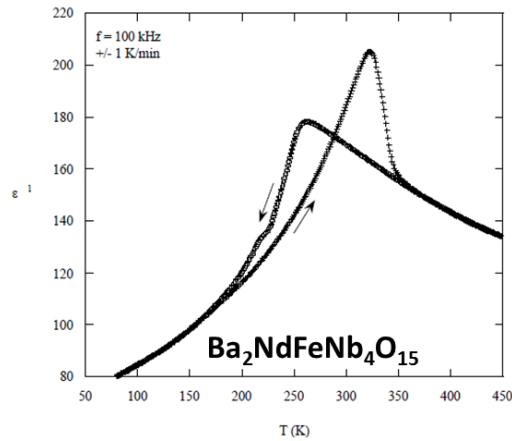


Figure I.31: Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique du composé $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ en refroidissement et réchauffement

Plus tard, en 2013, Marjorie Albino étudia de son côté une substitution des cations de niobium ferroélectriquement actifs par des cations de tantale ($\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$) suppresseurs de ferroélectricité [2]. Les résultats furent similaires avec d'abord un ferroélectrique pur, puis une coexistence de transitions de type relaxeur et ferroélectrique et enfin une transition relaxeur simple (Figure I.32).

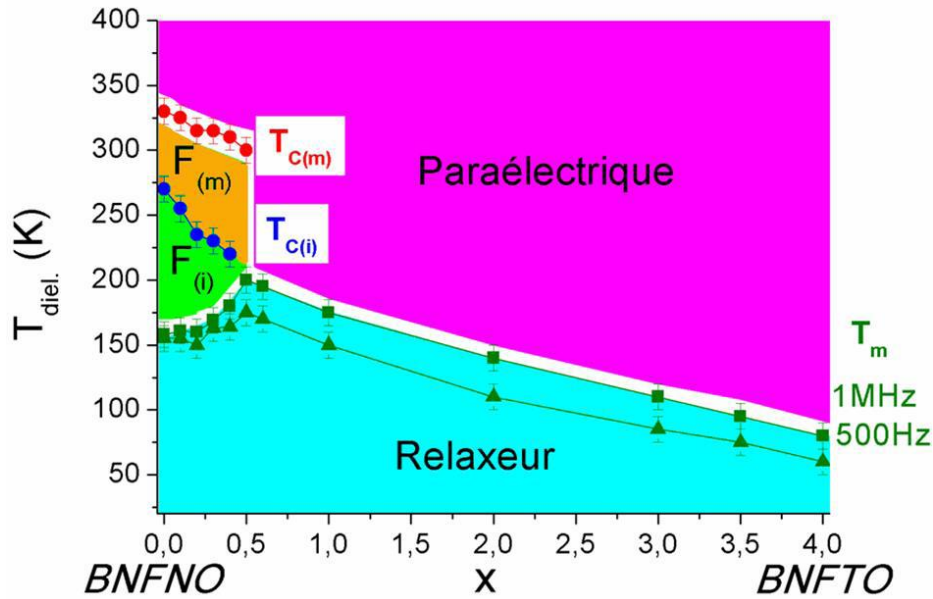


Figure I.32: Diagramme de phase diélectrique de la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ avec variation des températures d'anomalie diélectrique, $T_{C(m)}$ et $T_{C(i)}$ (définies comme température de Curie métastable et intrinsèque), T_m la température de transition relaxeur (à 500Hz et 1MHz), en fonction de la composition x lors du refroidissement, délimitant trois zones d'existence des états ferroélectriques intrinsèques, métastables, relaxeur et paraélectrique [2].

Les caractérisations diélectriques en réchauffement et en refroidissement, ainsi que des mesures pyroélectriques, piézoélectriques et de cycles d'hystérèses ferroélectriques ont soutenu l'hypothèse d'un état basse température relaxeur. De plus, l'étonnante continuité entre la T_C mesurée en refroidissement et les températures T_m de l'état relaxeur des compositions suivantes ainsi que le comportement Curie-Weiss de la transition ferroélectrique en refroidissement a mené à conclure quant à l'existence d'un état ferroélectrique intrinsèque en dessous de $T_{C(i)}$ et d'un état ferroélectrique métastable en dessous de $T_{C(m)}$.

I.3.2.4 Vers un lien structure modulée-comportement diélectrique ?

Lors d'une étude céramique de la solution solide CBN $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=20, 30, 38$) relaxeur [67], un phénomène particulier a été observé. En effet, un croisement dans la partie imaginaire de la permittivité a été observé à basse température. En d'autres mots, l'amplitude de la partie imaginaire de la permittivité devient plus importante aux hautes fréquences, par rapport aux basses fréquences, alors qu'on attend usuellement l'inverse.

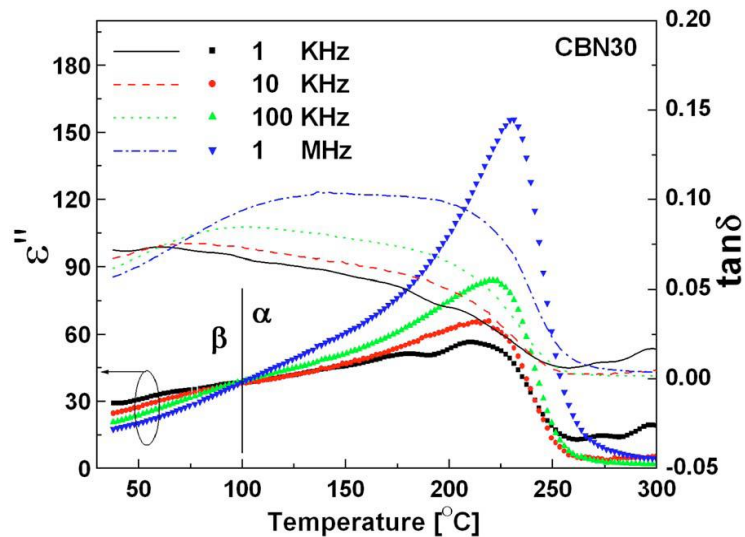


Figure I.33: dépendance en température de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques de CBN30 densifié à 1350°C [67].

Dès 1986, sur des cristaux de SBN50, Bursill et Lin [68] ont prouvé qu'une transition de phase incommensurable-commensurable avait lieu à -75°C en caractérisant un monocristal aminci en microscope électronique en transmission haute résolution par diffraction électronique, et ce croisement dans la partie imaginaire en serait la signature diélectrique. Ainsi, en considérant les grandes similitudes entre les deux systèmes, il est probable que cette transition incommensurable-commensurable ait aussi lieu au sein de la solution solide CBN, dont laquelle plusieurs études structurales ont montré l'existence de modulations incommensurables.

Conclusions du chapitre I

Les matériaux à charpente TTB possèdent une multitude de sites cationiques permettant de nombreuses substitutions qui peuvent impacter très largement leur comportement diélectrique, qui peut être ferroélectrique, relaxeur, ou le cas échéant les deux à la fois. Le désordre cationique ainsi que la taille des cations dans les sites carrés B font partie des facteurs favorisant l'apparition d'un comportement relaxeur. Néanmoins, si la présence de désordre en tout genre peut expliquer l'apparition d'une transition relaxeur, elle paraît en contradiction avec la persistance d'une réponse ferroélectrique dans certains systèmes qui possèdent ainsi le crossover ferroélectrique-relaxeur. Il existe une nécessité d'obtenir des réponses claires quant aux origines de ces deux transitions, qui prendra en compte leur possible coexistence.

Un grand nombre de mailles quadratique et surtout orthorhombique ont été reporté pour décrire la structure moyenne des TTB. En outre, il semble que la majorité d'entre eux possède une modulation structurale bidimensionnelle, qui est commensurable ou incommensurable selon les compositions. Cette modulation, que de nombreux chercheurs qualifient d'intrinsèque à la structure TTB, s'établit dans le plan ab et est principalement porté par le réseau anionique. De plus, elle agit comme relaxeur des contraintes de la maille TTB par abaissement de l'énergie de surface du plan ab .

Les systèmes $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ont été particulièrement étudiés ces dernières années, que ce soit sous forme de céramiques ou de cristaux, et ils semblent de très bon candidat à la compréhension profonde des mécanismes en jeux dans la matrice TTB par la mise en relation de la structure et les propriétés physiques, notamment diélectriques. Afin de répondre à cette problématique, la nécessité d'obtenir des cristaux ferroélectriques ainsi que relaxeurs s'est imposée d'elle-même. Ainsi, le chapitre II traitera de la croissance cristalline par fusion de zone verticale en four à image de cristaux relaxeurs et ferroélectriques de composés niobates de terres rares $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = La, Nd$).

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] K. Aizu, *J. Phys. Soc. Jap.*, **34**, (1973), 121
- [2] M. Albino, *Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB*, Thèse, Université Bordeaux I, (2013).
- [3] G. Lippman, *Annales de chimie et de physique*, **24**, (1881), 145.
- [4] P. Curie, J. Curie, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **93**, (1881), 1137.
- [5] G. Sebald, *Nouveaux monocristaux à forte conversion piézoélectrique: croissance, modélisation et caractérisation*, Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2004).
- [6] Z. Ghalmi, *Contribution au développement d'un capteur ultrasonique pour mesurer l'épaisseur de la glace*, Mémoire de la maîtrise en ingénierie, Université du Québec, Chicoutimi, Canada, (2006).
- [7] Hana Uršič, Marina Santo Zarnik, Marija Kosec, *Smart Materials Research*, Article ID **452901**, (2011).
- [8] Sae Moon Yoon, Nam Joon Cho, Kay Kanazawa, *Journal of Sensors*, (2009), Article ID **259746**, 8 pages.
- [9] Sidney B. Lang, *Sourcebook of Pyroelectricity*, **2**, (1974).
- [10] H. Mueller, *Phys. Rev.*, **47**, (1935), 175.
- [11] C. Kittel, *Theory of Antiferroelectric Crystals. Physical Review*, **82-5**, (1951), 729732.
- [12] L. Landau, *Physique statistique*, (1976), MIR.
- [13] E. Castel, *Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$* , Thèse, Université Bordeaux 1, (2009).
- [14] A. Magnéli, *Ark. Kem.*, **1**, (1949), 269.
- [15] D. E. O'Reilly and T. Tsang, *J. Chem. Phys.*, **46**, (1967), 1301
- [16] W. Cao, L.E. Cross, *Phys. Rev. B*, **44**, (1991), 5.
- [17] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Oxford University Press, New ed. (2001).
- [18] Zhong W. L., Wang Y. G., Zhang P. L., Qu B.D., *Phys. Rev. B.*, **50**, (1994), 698-703
- [19] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L. E. Cross, *Physical Review B*, **63**, (2000), 014103.
- [20] Kim et.al, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, (2012), 8.
- [21] W. Reese, *Phys. Rev. Lett.*, **181**, (1969), 905.
- [22] X.L. Donggif, S. Kojima, *J. Phys. : Condens. Matter*, **9**, (1997), 171-177.
- [23] A. Pelaiz-Barranco, *Advances in Ferroelectric*, (2012), ISBN 978-953-51-0885-6.
- [24] G. Shirane, E. Sawaguchi, Y. Takagi, (1951), *Physical Review*, **84-3**, (1951), 476481.
- [25] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, (2004), 963–970.
- [26] G. A. Smolenskii, A. I. Agronovskaia, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **3**, (1958), 1380-1382.

- [27] V. Bovtun, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, S. Vakhrushev, Y. Yakymenko, K. Brinkman, N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, (2006), 2867-2875.
- [28] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **76**, (1987), 241-267.
- [29] A.A. Bokov, Z-G. Ye, *Jour. of Mat. Sci.*, **41**, (2006), 31-52.
- [30] P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morell, *Mater. Res. Bull.*, **24**, (1989), 201-206.
- [31] K. Fujishiro, T. Iwase, Y. Uesu, Y. Yamada, B. Dkhil, J. M. Kiat, S. Mori, N. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, (2000), 2331-2338.
- [32] Q. Lu, *Cryst. Eng. Comm.*, **12**, (2010), 4317-4320.
- [33] A. A. Bokov, H. Luo and Z. G. Ye, *Mater Sci Eng B-Solid State Mater Adv Tech*, **120**, (2005), 206.
- [34] Grinberg I and Rappe A M, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, (2004), 1760.
- [35] C. Lei, Z-G. Ye, *J. Phys.: Condens. Matter*, (2008), 20-23.
- [36] L. G. Van Uitert, S. Singh, H. J. Levinstein, J. E. Geusic, W. A. Bonner, *Appl. Phys. Lett.*, **11**, (1967), 161-163.
- [37] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **50**, (1969), 4352-4363.
- [38] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig, *Phys. Rev. B*, **46**, (1992), 8003.
- [39] J. Ravez, H. E. Alaoui-Belghiti, M. Elaatmani, A. Simon, *Mater. Lett.*, **47**, (2001), 159-164.
- [40] X. L. Zhu, X. M. Chen, X. Q. Liu, Y. Yuan, *J. Mater. Res.*, **21**, (2006), 1787-1792.
- [41] J.C. Tolédano, *Phys. Rev. B*, **12**, (1975), 943-950.
- [42] J. Schneck, J.C. Toledano, G. Errandonea, A. Litzler, H. Savary, C. Manolikas, J.M. Kiat, G. Calvarin, *Phase Transitions*, **9**, (1987), 359.
- [43] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **48**, (1968), 5048-5057.
- [44] M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Mühl, O. Nguyen, M. Maglione, *Solid State Sci.*, **11**, (2009), 1118-1123.
- [45] P. Labbé, H. Leligny, *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, (1989), 25-43
- [46] J. Schneck, F. Denoyer, *Phys. Rev. B*, **23**, (1981), 383-388.
- [47] J. L. Peng, L. A. Bursill, *Acta Cryst. B*, **43**, (1987), 504-512.
- [48] E. Garcia-Gonzalez, A. Torres-Pardo, R. Jimenez, J.M. Gonzalez-Calbet, *Chem. Mater.*, **19**, (2007), 3575-3580.
- [49] Th. Woike, V. Petricek, M. Dusek, N. K. Hansen, P. Fertey, C. Lecomte, A. Arakcheeva, G. Chapuis, M. Imlau, R. Pankrath, *Acta Cryst. B*, **59**, (2003), 28-35.
- [50] H. A. Graetsch, C. S. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *Acta Cryst. B*, **68**, (2012), 101-106.
- [51] M. R. Ranga Raju, R. N. P. Choudhary, *Mater. Lett.*, **57**, (2003), 2980-2987.
- [52] H. A. Graetsch, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *J. Solid State Chem.*, **196**, (2012), 255-266.
- [53] Schneck, J., Toledano, J. C., Whatmore, R. & Ainger, F. W., *Ferroelectrics*, **36**, (1981), 327-330.

- [54] L. G. Van Uitert, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, C. D. Capio, E. F. Dearborn, W. A. Bonner, *Mater. Res. Bull.*, **3**, (1968), 47-58.
- [55] S. Kamba, S. Veljko, M. Kempa, M. Savinov, V. Bovtun, P. Vanek, J. Petzelt, M. C. Stennett, I. M. Reaney, A. R. West, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, (2005), 3069-3073.
- [56] J. Ravez, M. Pouchard, P. Hagemuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, (1991), 1107.
- [57] Y. Yang, Y. Liu, J. Meng, Y. Huan, Y. Wu, *J. Alloys Comp.*, **453**, (2008), 401-406.
- [58] V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko, D. Nuzhnyy, K. Knizek, M. Savinov, J. Petzelt, *J. Appl. Phys.*, **101**, (2007), 0541152007.
- [59] K. Li, X. L. Zhu, X. Q. Liu, X. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, (2012), 012902.
- [60] F. Molinari, Master, Université Bordeaux I, (2013).
- [61] J. Ravez, A. Perron, J.P. Chaminade, P. Hagemuller, *J. Of Sol. Sta. Chem.*, **10**, (1974), 274-281.
- [62] P.H. Fang, R.S. Roth, *J. Appl. Phys.*, **31**, (1960), 278.
- [63] M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Mühl, O. Nguyen, M. Maglione, *Solid State Sci.*, **11**, (2009), 1118-1123
- [64] E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, (2009), 452201, 1-5.
- [65] V. A. Stephanovich, *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, (2010), 235902, 1-5.
- [66] F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sci.*, **11**, (2009), 1709-1716.
- [67] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W.Chan, S. Yu, *Journal. Of. Appl. Phys.*, **104**, (2008), 024101.
- [68] L.A. Bursill, P.J. Lin, *Philos. Mag. B*, **54**, (1986), 157.

Chapitre II : Croissance de monocristaux TTB niobates de terres rares

L'obtention de monocristaux est fondamentale dans toute étude des propriétés physiques intrinsèques d'un système et de l'anisotropie des propriétés physiques, qu'elles soient cristallographiques, structurales ou physiques. En effet, il s'agit de profiter de la continuité du réseau cristallin afin d'obtenir une théorie cohérente permettant de décrire et mettre en corrélation avec précision les phénomènes observés, ce que les études céramiques ne permettent que partiellement. Dans notre cas, le monocristal peut permettre d'approfondir nos connaissances sur le comportement relaxeur de certains composés (comme le TTB lanthane) et les relier à la modulation. Par exemple, la discussion sur le phénomène relaxeur dans les PMN n'a pu être tranchée que lorsque des monocristaux ont été obtenus, introduisant la théorie des nano-régions polaires [1].

Ainsi des études ont déjà été menées dans notre groupe sur la croissance par la méthode des flux de monocristaux de la série TTB lanthanides (où $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ et Eu) [2]. L'obtention de monocristaux de taille millimétrique fortement lacunaires en B en site « carré » (dont le taux est de plus dépendant du lanthanide inséré), a été mise en évidence et a permis l'identification d'une phase TTB unique dont le volume dépend de la terre rare insérée. Cette phase TTB a été affinée dans la structure $P4/\text{mbm}$ quadratique à la température ambiante et possède une modulation incommensurable bidimensionnelle unique de paramètre $\alpha \approx 0,29$ [3]. L'étude de leurs propriétés diélectriques a montré des comportements purement relaxeurs, contrairement aux céramiques de TTB néodyme, europium et samarium notamment, qui elles, sont purement ferroélectriques (Figure II.1).

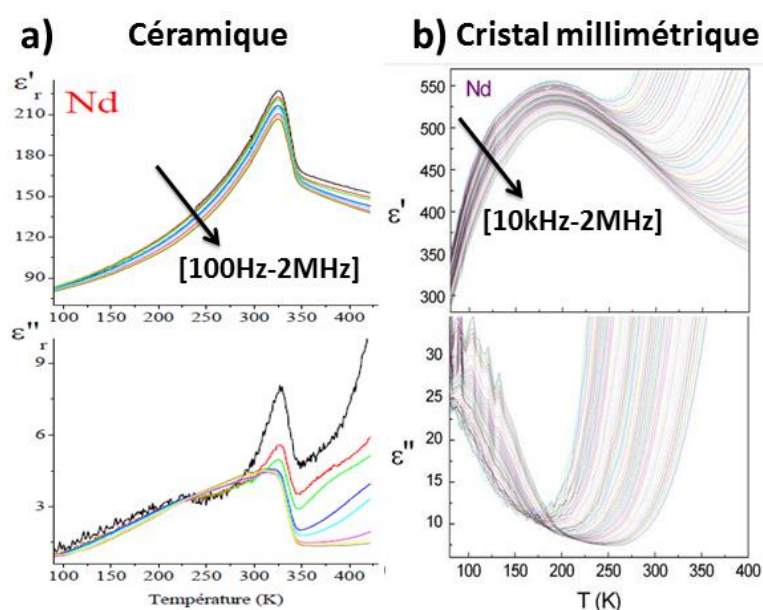


Figure II.1: Dépendance en température des parties réelle et imaginaire du TTB néodyme sous forme : a) céramique [4], b) monocristalline [3]

L'étude fine structurale et physique de monocristaux ferroélectrique n'a ainsi pas pu être menée. La cristallogenèse par la méthode des flux se faisant sur des temps longs (environ un mois de croissance) et des refroidissements lents, elle se place dans les conditions thermodynamiques, et est potentiellement reliée aux formulations fortement lacunaires en terres rares s'insérant dans les sites carrés B. L'utilisation d'une nouvelle méthode de cristallogenèse est alors apparue évidente pour synthétiser des monocristaux ferroélectriques dans cette famille de composés. De plus, la nécessité de vérifier la nature congruente de la fusion de ces TTB niobates de terre rares a conduit à aborder la cristallogenèse par fusion de zone verticale en four à image. C'est une technique particulièrement rapide (quelques mm/h) et qui donne accès à des cristaux de taille centimétrique, idéale pour les mesures diélectriques.

Le choix de l'échantillon test, sur lequel les conditions d'élaboration des barreaux céramiques frittés, dits « d'alimentation », seront déterminées, a été dicté par la stabilité cristallochimique, tant en terme de remplissage des sites que de quantité de phases secondaires. Selon ces conditions, et compte-tenu des études céramiques [4] et des croissances en flux [3], le TTB niobate de lanthane relaxeur a été déterminé comme le candidat parfait. L'enjeu est ensuite d'utiliser les paramètres de croissance des cristaux à base de lanthane pour les appliquer à ceux à base de néodyme et le cas échéant des cristaux ferroélectriques.

Nous rappellerons tout d'abord les principes fondamentaux de la cristallogenèse, puis un bref état de l'art de la croissance cristalline par fusion de zone en four à image. Nous aborderons ensuite la croissance de monocristaux TTB lanthane relaxeurs, leur caractérisation chimique, structurale et physique. La description de ces croissances sera menée. Les amorces d'étude de croissance de TTB lanthane substitués cérium/baryum ainsi que les TTB néodyme seront également présentées et brièvement discutées.

II.1 La croissance cristalline en four à image

II.1.1 La croissance cristalline en four image : description et état de l'art

II.1.1.1 Cohérence de l'utilisation du four à image

Avant de démarrer une quelconque croissance, ou pour comprendre le comportement d'une zone fondue en four à image par exemple, il convient de s'assurer de la nature de la fusion du matériau. Afin de vérifier la congruence, ou non, de nos matériaux TTB, nous avons effectué des mesures DSC sur un cristal de TTB issu du four à image (Figure II.2).

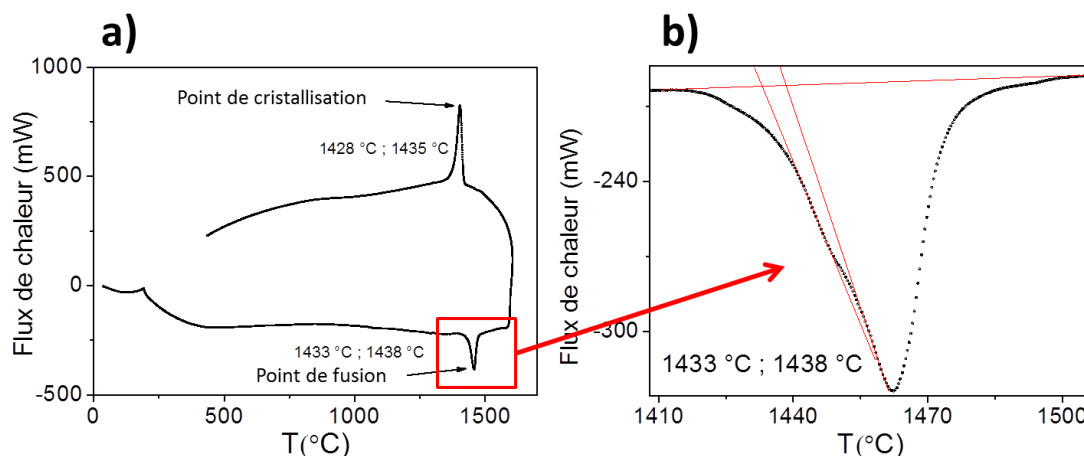


Figure II.2 : a) Mesure DSC des premiers instants de croissance d'un monocristal de TTB lanthane, b) Zoom de la mesure DSC sur le pic de cristallisation et mise en évidence de la non congruence de la fusion

A la vue de ces mesures, nous pouvons constater deux choses. Tout d'abord, les pics de fusion se produisent à la même température que ceux déterminés dans les premières croissances en four à image, à savoir environ 1430°C et sont de plus très étendus ce qui plaide en faveur d'une fusion non congruente. Ensuite le pic de solidification se produit à une température 10°C à tout rompre de celle de fusion ce qui démontre une tendance assez faible à la surfusion et confirme la proximité de l'équilibre thermodynamique. A noter que le résultat reste inchangé lors d'une mesure sous dioxygène ou sous argon.

L'utilisation du four à image pour la croissance de ces composés TTB, est donc bien avenue. En effet, un des argumentaires en faveur de cette technique est qu'elle permet justement d'aborder des cas de croissance non congruente, grâce au nivellement chimique. De cette non congruence, nous pouvons attendre l'apparition d'au moins deux phases lors des tout premiers stades de croissances en four à image.

II.1.1.2 Description des avantages et inconvénients de la croissance par fusion de zone verticale en four à image

La cristallogenèse de monocristaux peut se faire suivant différentes méthodes, dépendant de la nature physique des cristaux voulus, mais aussi et surtout du caractère congruent ou non de leur fusion. Le principe du four à image est illustré sur la figure II.3 suivante.

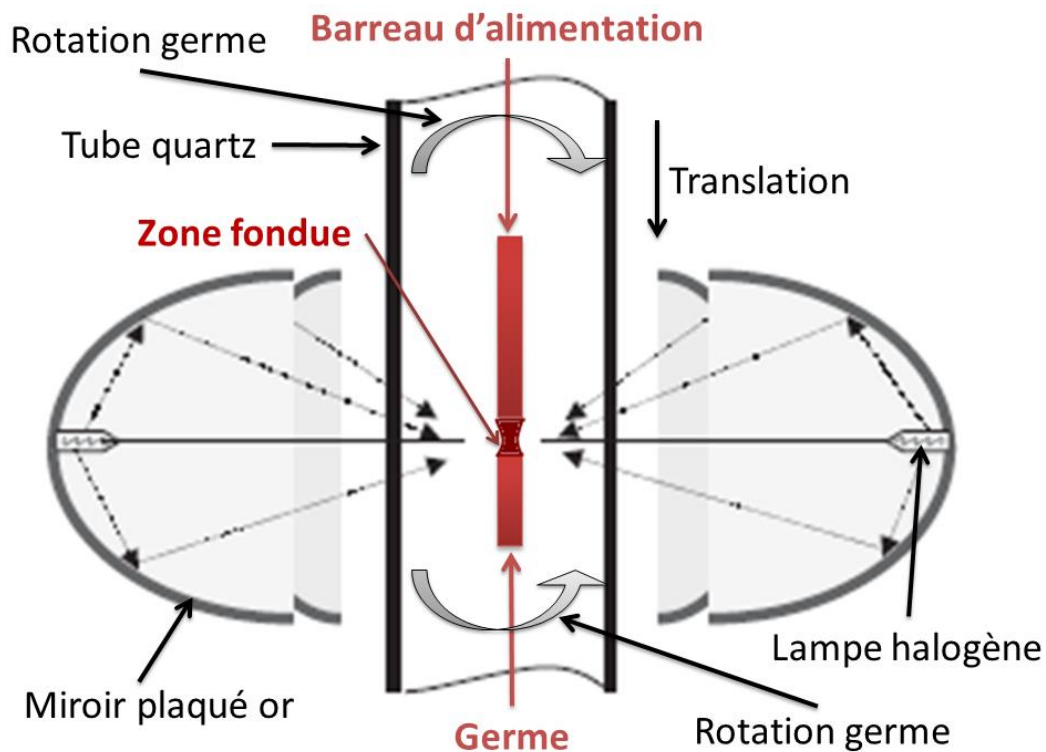


Figure II.3 : Schéma explicatif légendé du principe de la fusion de zone par four à image

La croissance cristalline par four à image est une technique très répandue pour obtenir des cristaux centimétriques de compositions très variées, et particulièrement des monocristaux d'oxydes (Figure II.4).

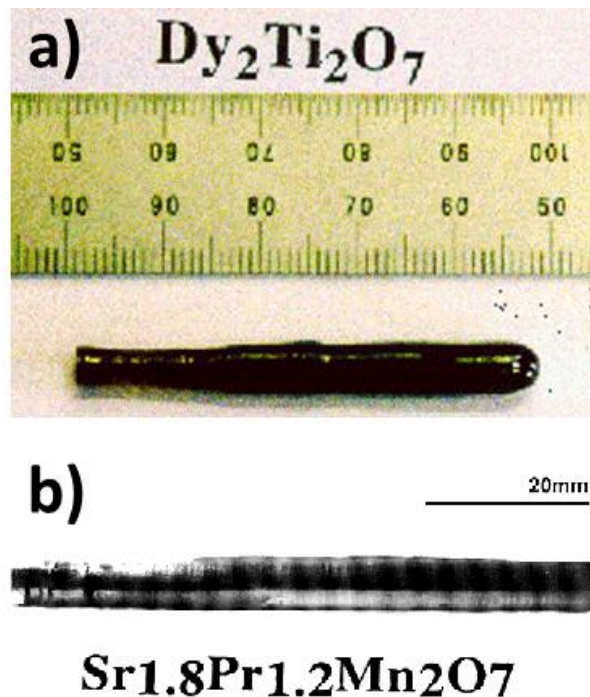


Figure II.4 : Barreaux solidifiés monocristallins obtenus en croissance par fusion de zone verticale en four à image de : a) $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [5] b) $\text{Sr}_{1.8}\text{Pr}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [6].

Son utilisation apporte une grande quantité de degrés de liberté par l'ajustement de plusieurs paramètres de croissance [7] décrits ci-après. Il convient néanmoins avant de démarrer un processus de croissance de s'assurer du coefficient d'absorption élevé du matériau à la longueur d'onde du rayonnement de corps noir des lampes halogènes utilisées comme moyen de chauffage, ce qui écarte d'emblée les composés transparents. Il convient plutôt de travailler avec des composants absorbant dans le proche infra-rouge. Cette technique de croissance présente l'avantage de se passer de creuset susceptible de contaminer la phase liquide. Elle permet aussi l'exploration de diagrammes de phases inconnus.

Ainsi, on peut identifier deux catégories principales de paramètres de croissance : les paramètres de préparation de la croissance, antérieurs à la croissance, et les paramètres de croissances en eux-mêmes.

- Importance de la préparation de la croissance

Le paramètre de préparation est primordial. En effet, la qualité du barreau céramique utilisé peut grandement influencer sur la stabilité future de la croissance. Par exemple, il a été montré qu'une trop grande porosité du barreau céramique peut affecter la croissance par la création de bulles déstabilisant de fait la zone fondue voir provoquant sa chute [8, 9]. De plus, il peut arriver que cette porosité provoque des remontées de zone fondue dans le barreau céramique par effet de capillarité, réduisant le volume de zone fondue et pouvant annihiler tout contrôle de la croissance [10, 11]. Enfin, une telle baisse de volume de la zone fondue peut mener à des croissances de cristaux dont la composition n'était pas celle attendue ou voulue [12]. Il est ainsi très largement rapporté et conseillé d'effectuer ces croissances avec des barreaux céramiques bien densifiés, homogènes en composition et en diamètre d'où la nécessité d'optimiser leur élaboration et leur frittage. Un autre paramètre, sur lequel nous reviendrons, concerne le bon centrage des barreaux d'alimentations et germes céramiques.

Un avantage conséquent du four à image est aussi la variété de paramètres à la disposition de l'expérimentateur. En effet, il est possible de jouer tout d'abord sur l'atmosphère de croissance (différents gaz utilisables, correspondant à une gamme de pression partielle en oxygène allant de 10^{-6} à 10 atm), mais aussi de plusieurs paramètres mécaniques comme la vitesse de translation et de rotation du germe et du barreau céramique.

- La vitesse de croissance

Dans une large mesure la vitesse de translation définit la vitesse de cristallisation au foyer du four à image. Dans la littérature, si des vitesses allant de 0,1 à 55 mm/h sont fréquemment mentionnées [7], on peut par exemple trouver des vitesses très rapides de 240 mm/h pour GaAs [13] ou très lentes de 0.05mm/h pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ [14].

La variation de ce paramètre permet d'influer sur la taille du cristal (son diamètre), l'inclusion d'impuretés ou de phases secondaires, la croissance simultanée de plusieurs monocristaux, la direction de croissance... mais aussi sur la formation de bulles de gaz, de fissures, voire de déstabiliser l'interface solide-liquide et donc la zone fondue. Il est important de signaler également le lien très étroit entre la nature de la fusion, congruente ou non congruente, et la vitesse de croissance. Ainsi, dans le cas des fusions congruentes, il est admis que les vitesses de croissances sont relativement élevées [15], comme par exemple pour les silicates de rutile R_2TSi_3 . Par opposition, les composés possédant des fusions non congruentes, où la composition de la zone fondue diffère de celle du barreau d'alimentation original, comme pour les oxydes cuprates de bismuth [16], nécessitent des vitesses plutôt lentes pour favoriser la diffusion du soluté à l'interface liquide-solide.

Il est aussi largement rapporté l'influence d'une vitesse de cristallisation lente sur la limitation du taux d'impuretés ou de phases secondaires dans le cristal, par exemple pour $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ [17] ou $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ [17], mais aussi la quantité de fissures ou d'imperfections macroscopiques dans le cas de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [18] ou $CaMn_{1-x}Mo_xO_3$ [19]. Mais ce n'est malheureusement pas un cas général, car on peut trouver des contre-exemples comme la croissance de $CaSi_2$ [20], où des vitesses de croissance lentes ont été essayées et ont conduit à de forts taux d'inclusions. Enfin, une vitesse plutôt rapide favorise l'obtention de cristaux stœchiométriques [21] tout en limitant l'évaporation [22] ou la décomposition des cristaux [23].

La formation de bulles ou simplement de vide à l'intérieur ou en surface des cristaux est aussi en lien étroit avec la vitesse de croissance. Là non plus, pas de règles générales, seulement des observations empiriques laissant penser que ceux-ci sont évités le plus souvent grâce à des vitesses de croissances lentes, comme pour le très courant TiO_2 [24] par exemple. Enfin, il convient d'évoquer que la vitesse de croissance affecte aussi la géométrie de la phase liquide et donc le temps alloué à celle-ci pour permettre une diffusion solutale optimale en phase liquide à l'interface de solidification, comme par exemple dans le cas de $SrCu_2(BO_3)_2$ [25]. Mais ici aussi, les conclusions restent empiriques, car des cas contraires ont déjà également été rapportés pour des pérovskites $SrZrO_3$ [26].

Un autre paramètre ajustable est l'atmosphère de croissance, ainsi que le mode choisie, i.e. en pression ou en circulation de gaz.

- Atmosphère de croissance

Une grande variété d'atmosphère de croissance peut être utilisée dans le four à image, grâce à l'utilisation d'un tube sellé en quartz. Par exemple, au laboratoire, nous pouvons utiliser du dioxygène, de l'argon, ou du dioxyde carbone (mais aussi un mélange) en circulation ou en pression.

Il est aussi rapporté des atmosphères sous vide. Il convient dans tous les cas de bien connaître le matériau, du point de vue de ses équilibres thermodynamique réd-ox (par exemple, une propension à être lacunaire en oxygène nécessite l'utilisation d'une atmosphère oxydante d'O₂). Cependant, généralement soutenue dans les théories relatives à la croissance cristalline, l'augmentation de la pression du gaz (entre 1et 10 bars) environnant augmente la convection dans la phase gazeuse mais aussi réduit la vitesse de volatilisation. Ainsi, pour Chesswas et al [27], cette diminution du coefficient de diffusion est attribuée à une épaisseur moindre de la couche limite de gaz à l'interface gaz-liquide (limité par la plus forte convection) et favorise le transfert de masse et de chaleur. La limitation de la volatilisation peut-être dans le cas de certains matériaux, comme les pérovskites CaMn_{1-x}Mo_xO₃ [19], un moyen efficace d'éviter l'obtention de monocristaux s'écartant de la stœchiométrie.

- Vitesse de rotation

La vitesse de rotation joue directement sur l'homogénéité de la phase liquide sans cesse enrichie par la fusion du barreau d'alimentation, et constitue en ce sens, un paramètre de première importance. Elle permet aussi une bonne homogénéité de la température autour de la zone liquide. Enfin, elle assure une fusion symétrique et stable du barreau d'alimentation, et stabilise sa fusion, comme c'est le cas pour CaMn_{1-x}Mo_xO₃ [19].

Il est ainsi admis qu'une vitesse de rotation suffisamment importante augmente la convection forcée à l'intérieur de la zone fondue, et mène à des croissances plus stables, comme rapporté pour des cupro-borates tel SrCu₂(BO₃)₂ [25]. Pour augmenter encore l'efficacité de ce processus d'homogénéisation, il est courant de faire tourner le barreau d'alimentation et le germe en sens contraire.

Enfin, il convient également de trouver les bonnes vitesses de rotation du barreau d'alimentation et du germe pour ainsi obtenir la géométrie optimale à toute croissance en fusion de zone, i.e. une forme convexe (Figure II.5).



Figure II.5 : Vue schématique de la forme optimale convexe de la zone fondue

- Contrôle du gradient thermique dans le cristal et la zone fondue

Un dernier paramètre qu'il est important de contrôler, ou tout du moins connaître et/ou maîtriser, est le gradient thermique, évidemment directement lié aux propriétés physiques à la température de la zone fondue (*i.e.* sa conductivité thermique, son coefficient d'absorption, son expansion thermique anisotrope ou même simplement les dimensions du barreau céramique d'alimentation) des phases liquide et cristalline, et dans une moindre mesure à l'atmosphère de croissance. Un gradient thermique très important peut créer des contraintes thermiques provoquant des fissures pouvant se propager dans le volume du cristal. Le gradient thermique est aussi largement impliqué dans la forme de la zone fondue. Plus précisément, il est convenu que si le gradient thermique est trop important, le cristal juste en dessous de l'interface liquide-solide n'est plus chauffé efficacement et peut mener à une zone fondue concave puis dramatiquement rompue. Analogiquement, si le gradient thermique est suffisant mais pas trop important (assez pour dissiper la chaleur latente), la surface du cristal retient efficacement la chaleur et permet une croissance plus stable avec une zone fondue convexe. C'est également relié à l'absorption du matériau, les cristaux transparents ayant plus tendance à mener à des zones fondues concaves et donc instables [7].

De même si la température de la zone fondue est trop importante, celle-ci peut s'étendre et donc finir par s'effondrer durant la croissance. Dans ce cas les forces de tension superficielle ne compensent plus le poids du liquide.

Maintenant que les différents paramètres de croissance ont été passés en revue, nous pouvons décrire le four à image utilisé durant cette thèse.

II.1.2 Description de la cristallogenèse en four à image

Le four à image utilisé au cours de cette thèse pour la croissance de monocristaux de TTB niobates de terres rares est un appareil de la marque Cyberstar. Il est constitué de deux lampes halogènes de puissance 1000 W chacune, placées au centre de deux miroirs ellipsoïdaux recouverts d'une couche d'or focalisant leur rayonnement au foyer lointain confondu des deux miroirs (Figure II.6).

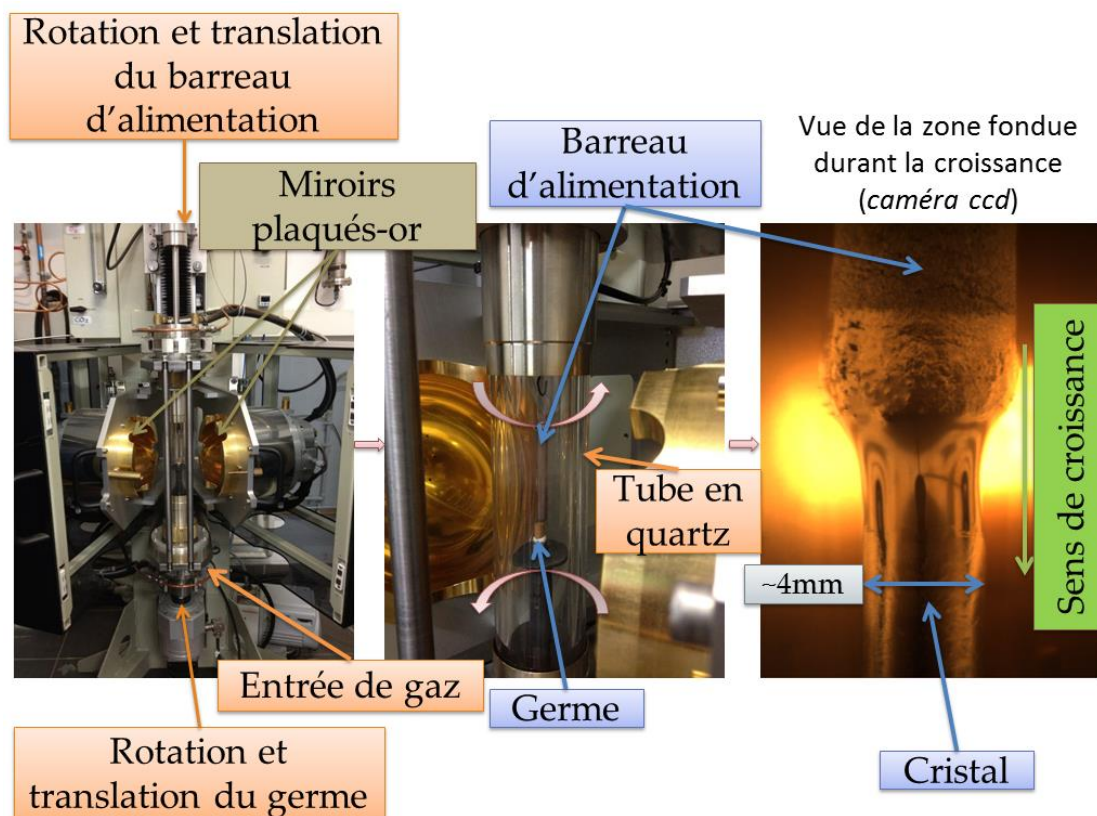


Figure II.6 : Schéma explicatif et légendé du four à image et d'une zone fondue optimale.

Comme on peut le voir sur la figure II.6, le four à image utilisé pour effectuer la cristallogénèse de TTB niobates de terres rares utilise le rayonnement de deux lampes halogènes concentré au foyer lointain de deux miroirs ellipsoïdaux. C'est à ce foyer que l'extrémité du barreau d'alimentation est amenée puis fondue. Le suivi en température de la zone fondue, très important pour le contrôle de celle-ci, se fait à l'aide d'un pyromètre de la marque IRCON. Cela permet en outre une reproductibilité satisfaisante des expériences de tirage. Nous disposons en outre de deux types de tubes en quartz : un tube basse pression supportant jusqu'à 1 bar, et un tube haute pression pouvant tolérer 9 bars.

Le déroulement classique de la croissance se fait par montée progressive de la puissance des lampes halogènes sous flux d'O₂. A l'approche de la température de fusion, le flux d'oxygène est coupé et une mise sous pression effectuée, ajustée selon les besoins de l'expérience. Dans les premiers instants de la fusion, on rapproche le bout du barreau d'alimentation fondu et le germe céramique. Une fois que la goutte liquide au bout du barreau d'alimentation est suffisamment homogène, on réalise le contact puis on remonte doucement le barreau d'alimentation jusqu'à obtenir une zone fondue convexe de bonne tenue mécanique malgré les rotations en sens contraire du barreau d'alimentation et du germe. On peut ensuite démarrer les translations du germe et du barreau d'alimentation, et la croissance commence (Figure II.7).

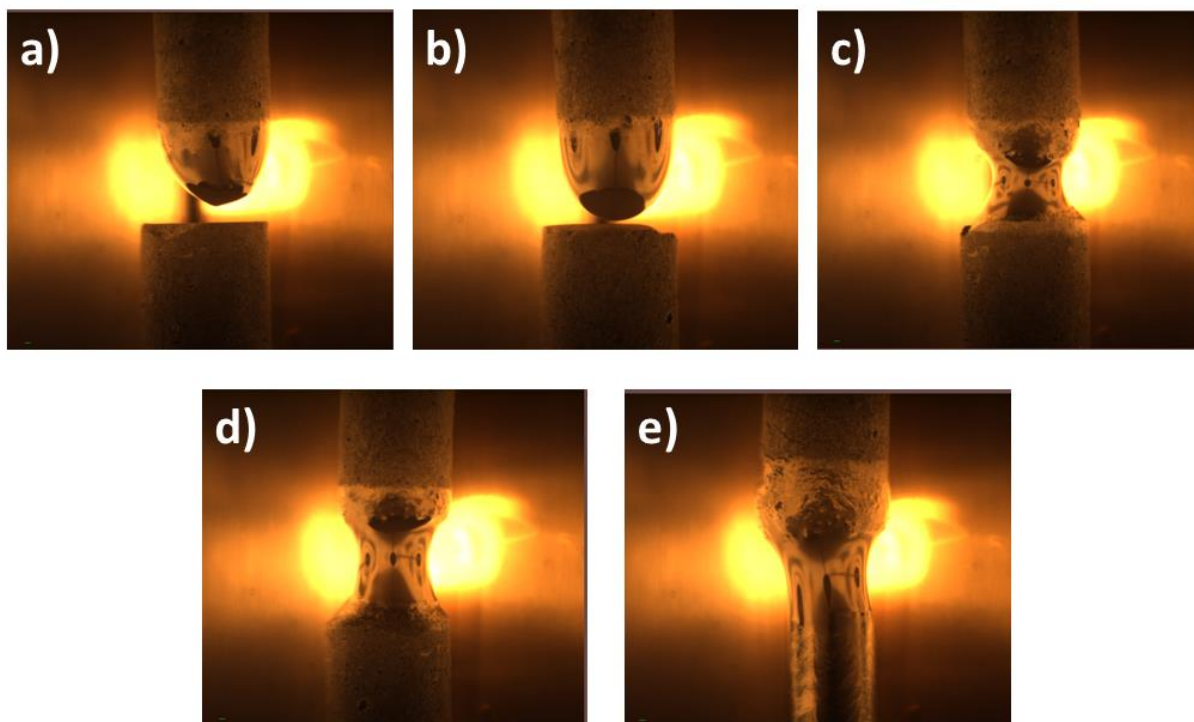


Figure II.7 : Etapes successives des premiers stades de la croissance : de la fusion du bout du barreau d'alimentation céramique (a) et b)), du contact avec le germe céramique (c) puis de la remontée du barreau d'alimentation pour obtenir le bon profil de zone fondue convexe (d)) et enfin plus tard une croissance stable (e). Ces clichés ont été réalisés à l'aide d'une caméra CCD lors de la croissance de TTB lanthane. *On peut même observer une facette réfléchissante sur le cliché e).*

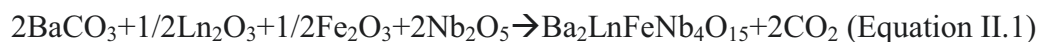
Il convient maintenant de discuter de la préparation de la croissance cristalline en four à image de cristaux de TTB niobates de lanthane.

II.1.3 Préparation du barreau d'alimentation et de la croissance

II.1.3.1 Préparation du barreau d'alimentation céramique fritté de formulation $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$

Les quantités appropriées (des charges de 25 grammes, pour deux croissances usuellement), correspondant à la stœchiométrie voulue, de poudres de BaCO_3 , Fe_2O_3 et Nb_2O_5 sont pesées et déshydratées dans une étuve à 100°C pendant une nuit. Dans le même temps, la poudre de La_2O_3 est déshydroxylée dans un four à moufle à 900°C pendant une nuit. Les poudres sont ensuite pesées à $\pm 0,0001$ g et mélangées mécaniquement dans un mortier avec un pilon, tous deux en agate, puis mélangées dans un broyeur planétaire trois fois une demi-heure. Elles sont ensuite pressées à 1kbar sous forme de pastilles de 50 mm de diamètre, lesquelles sont ensuite posées sur une plaque de platine et chamottées.

La première étape de la préparation de la croissance est la synthèse de la poudre TTB chamottée selon la réaction à l'état solide suivante :



où Ln=La et Nd

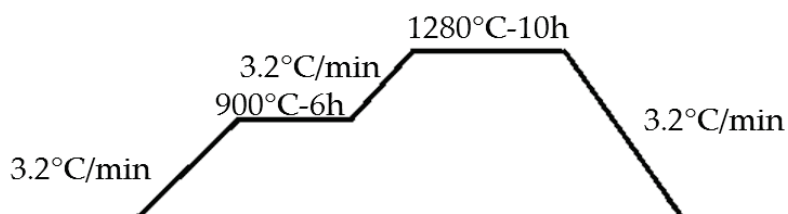


Figure II.8 : Profil du traitement thermique en four à moufle pour l'obtention des chamottes

On obtient ainsi des pastilles céramiques de 56 mm de diamètre, très dures, qu'il convient de broyer le plus finement possible, d'abord manuellement dans un mortier, puis à l'aide d'une boule vibrante. On peut ensuite s'attaquer à la mise en forme et l'élaboration des barreaux d'alimentation céramique. Cette technique de préparation nécessite l'utilisation d'une presse isostatique en autoclave sous pression d'eau d'1kbar, décrite dans la figure II.9 suivante.

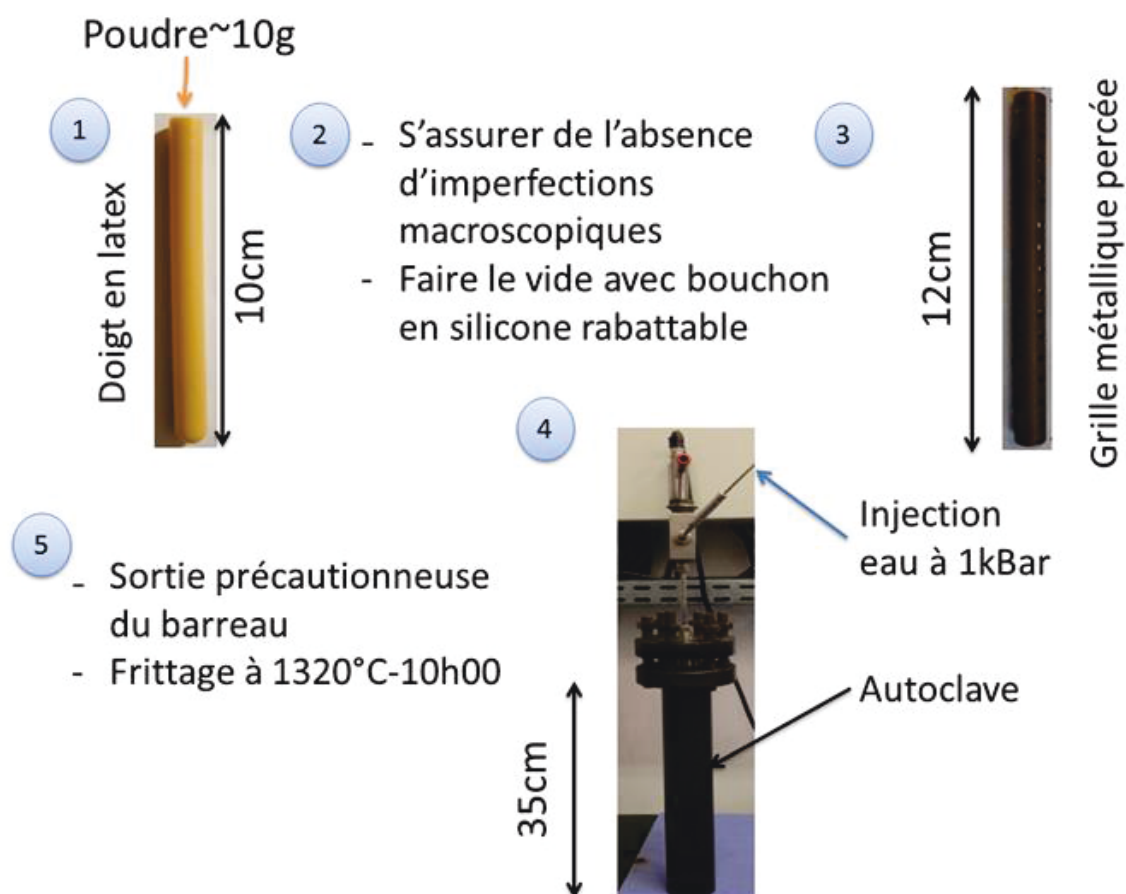


Figure II.9 : Schéma de préparation ou mise en forme des barreaux céramiques denses d'alimentation en cinq étapes.

Ainsi, comme on peut le voir sur la figure II.9, on insère la poudre céramique dans un doigt de gant en latex, que l'on ferme avec précaution avec un bouchon en silicone à jupe rabattable, dans laquelle on fait le vide à l'aide d'une pompe à vide primaire. On place ensuite le doigt de gant en latex sous vide dans une grille cylindrique en métal inoxydable, puis on dépose doucement celle-ci dans l'autoclave que l'on remplit d'eau. On ferme ensuite l'autoclave et on fait monter la pression progressivement jusqu'à la valeur voulue, usuellement 1kbar dans notre cas. Une fois la pression voulue atteinte, on la fait diminuer progressivement le plus continûment possible, puis on démonte l'autoclave et on récupère la grille. Le doigt en latex est sorti, on casse le vide, et on fait glisser doucement le barreau de poudre chamottée et compressée pour le placer sur un demi-cylindre en platine. L'étape de frittage peut alors commencer.

II.1.3.2 Optimisation du frittage du barreau céramique et installation de croissance

Comme nous l'avons évoqué dans le début du chapitre, la qualité du barreau densifié est de la plus haute importance. En effet, sa porosité [8, 9], sa forme (bien cylindrique, *i.e.* pas tordu) sont autant de paramètres à optimiser lors de la préparation d'une croissance. Ainsi, ici, nous avons essayé deux méthodes de frittage de barreaux céramiques différentes : l'un très densifié, soixante heures à 1340°C, et l'autre dix heures à 1340°C. Un cliché acquis en microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi qu'un diagramme de diffraction des rayons X d'une section transversale de chacun des barreaux céramiques densifiés de TTB lanthane sont présentés sur la figure II.10 ci-après.

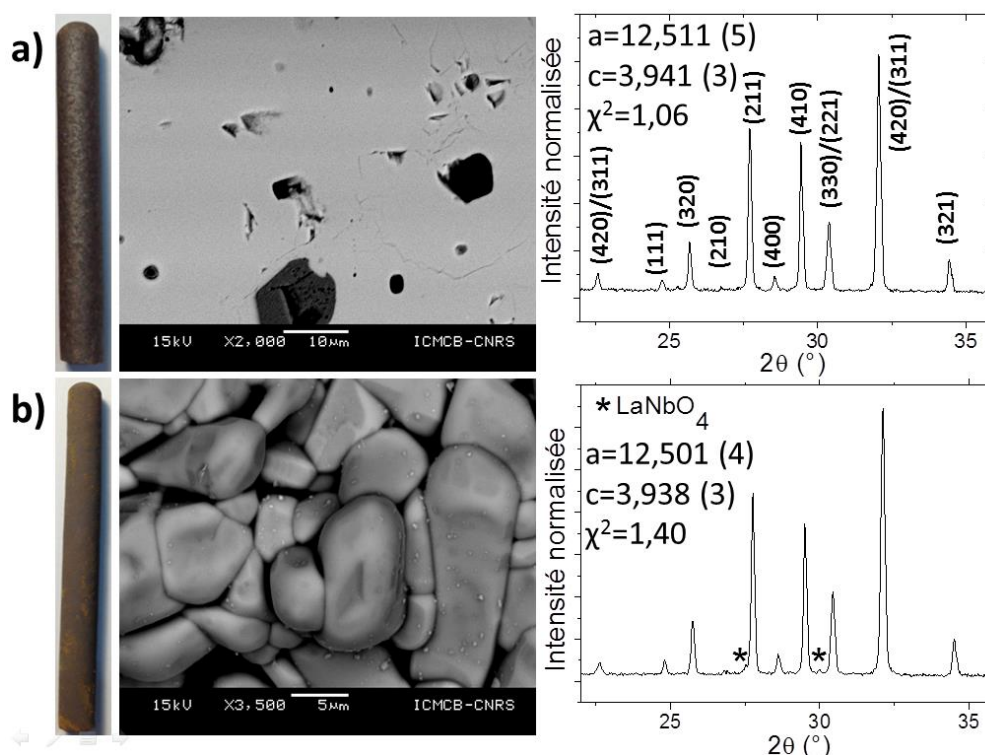


Figure II.10 : Micrographies MEB et diffractogrammes des rayons X indexés avec paramètres de mailles et facteur d'accord issus des affinements de profils par FullProf pour : a) barreau fritté à 1340°C pendant 60h, b) barreau fritté à 1340°C pendant 10h.

On remarque de premier abord que le barreau fritté 60 h possède des grains de taille micrométrique s'apparentant à des microcristaux (on voit leur réflexion de la lumière à l'œil nu), tant le frittage a été développé. A l'inverse, le barreau peu fritté présente un aspect plus terreux. Ces observations sont confirmées par les clichés MEB qui montrent une granulométrie bien différente (plusieurs centaines de microns pour a) et au plus deux dizaines de microns pour b)). Plus surprenante est l'analyse par diffraction des rayons X de routine de ces sections. En effet, dans le cas du barreau dit « surfritté » nous n'obtenons que la phase TTB, et aucune phase secondaires, observation corroborée par l'absence de grains de phases secondaires en MEB. A l'inverse, on peut voir des petits grains blancs à la surface des grains TTB dans le cas du barreau « sous-fritté », ce que les analyses EDX et surtout DRX ont permis d'assimiler à la fergusonite LaNbO_4 , bien répertoriée dans les bases de données cristallographiques et thermodynamiques [3, 4, 28].

Nous venons de détailler deux préparations différentes de barreaux céramiques, leur conséquence en termes de stabilité de croissance conviendra ensuite d'être présentée et discutée.

Après l'étape de frittage du barreau céramique, l'installation de la croissance doit également se faire minutieusement. En effet, il est très important de bien centrer les contre-rotations du barreau d'alimentation et du germe céramiques.

Un mauvais centrage mène souvent à une zone fondue précessant, et donc à une instabilité mécanique, souvent ponctuée par des chutes de zone (Figure II.11).

Vues de la zone fondue durant la croissance (*caméra ccd*)

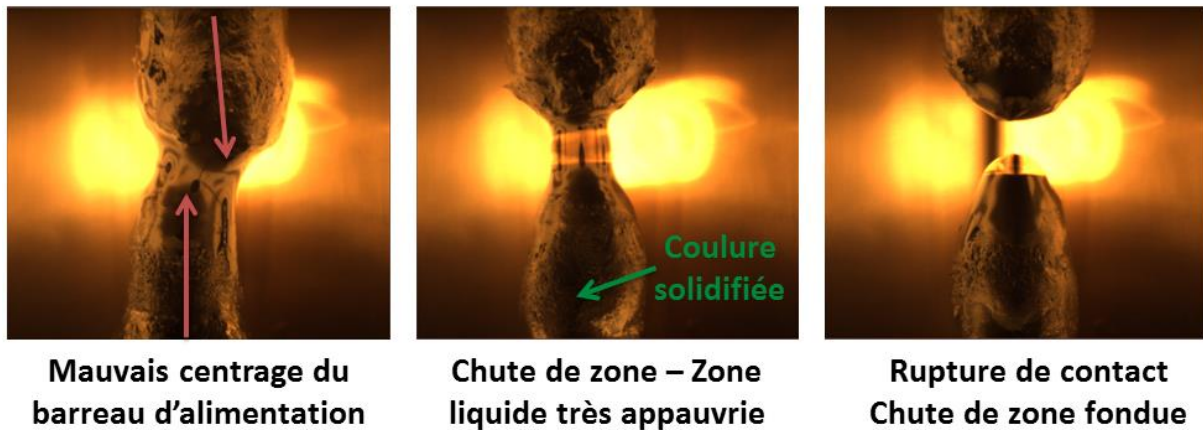


Figure II.11 : Photographies de la zone fondue obtenues par caméra CCD illustrant le mauvais centrage du barreau d'alimentation

II.1.3.3 Description des techniques systématiques d'analyses de croissance

Le plan d'expérience de la croissance de cristaux en four à image, appliqué systématiquement à tous les tirages, est le suivant : optimisation dans un premier temps de la qualité d'élaboration des barreaux céramiques frittés, puis détermination des paramètres de croissance optimaux, notamment l'atmosphère de croissance ainsi que les vitesses de rotation et de translation du germe et du barreau d'alimentation. Pour ce faire, une analyse des différentes croissances a été menée afin de comprendre le déroulement de celles-ci, ce qui a fonctionné d'un côté, et ce qui n'a pas fonctionné d'un autre. Ainsi, nous avons systématiquement effectué des coupes transversales à différents endroits des massifs solidifiés afin d'en analyser la composition, la structure et la microstructure par diffraction des rayons X sur poudre (sur les coupes broyées) et microsonde de Castaing (principe en annexe A.3.1) comme expliqué sur le schéma de la figure II.12 suivante. Ces différentes analyses s'appellent l'analyse métallographique.

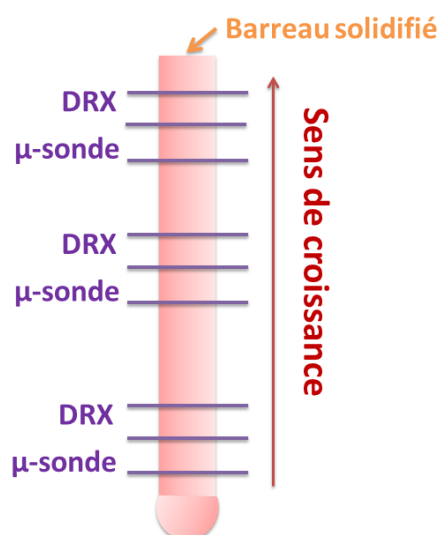


Figure II.12 : Schéma explicatif de la caractérisation chimique, structurale et microstructurale d'un barreau solidifié lors d'une croissance en four à image.

Le four à image étant une technique de cristallogenèse pouvant donner lieu à des phénomènes de macroségrégation ou macrodéplétion, c'est-à-dire à des barreaux monocristallins siège de gradient de composition. La vérification se fait avec des coupes longitudinales dont il convient d'analyser la composition avec des profils WDS en microsonde Castaing.

Le monocristal est l'état le plus parfait possible de la matière à l'échelle atomique. Ainsi, idéalement (comme dans la nature par exemple), leur forme macroscopique rappelle la symétrie de leur maille cristalline élémentaire. Par exemple, ici, travaillant sur des bronzes quadratiques, nous devrions faire croître des monocristaux cylindriques de base carrée, présentant ainsi quatre faces monocristallines par exemple orientées selon (100), appelées facettes. La caractérisation de l'orientation cristallographique de ces facettes est très importante pour déterminer les conditions de croissances optimales et surtout atteindre une meilleure connaissance de la croissance en conditions légèrement hors équilibre thermodynamique. Il est en effet très intéressant de savoir comment le composé, alors à l'état liquide, va se solidifier et surtout se stabiliser.

La détermination de l'orientation cristallographique des facettes monocristallines se fait par utilisation d'un diffractomètre LAUE en retour. Il peut aussi être utilisé le cas échéant pour déterminer l'orientation cristallographique de la direction préférentielle de croissance.

Il n'existe en revanche qu'une seule méthode de caractérisation en volume d'un cristal permettant d'affirmer son caractère monocristallin (ou non) : la diffusion neutronique. La difficulté d'accès courant à cette technique demande des méthodes alternatives, que la méthode de LAUE en retour offre, mais avec la limite d'une longueur de pénétration des rayons X de l'ordre de la dizaine de microns. En effet, prenons le cas idéal d'un extrait de massif solidifié TTB en four à image que l'on pense monocristallin, et qui possède 4 facettes

orientées à 90° les unes par rapport aux autres. Si l'on indexe chacune d'elles par la méthode de LAUE et que l'on identifie une orientation commune (100) alors il y a de fortes chances que le massif solidifié en question soit monocristallin étant donnée la symétrie quadratique (où $(100) \equiv (010)$). Cette méthode a été maintes fois utilisée au cours de cette thèse.

Maintenant que le cadre est posé, passons à la description de la croissance de monocristaux par fusion de zone verticale en four à image.

II.1.4 Croissance de monocristaux de TTB lanthane à partir d'un barreau céramique de même stœchiométrie

Comme nous l'avons déjà évoqué dans l'introduction de ce chapitre, la croissance de monocristaux de TTB niobates de lanthanides $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (où $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm et Eu}$) sub-centimétriques a déjà été entreprise par la méthode des flux. Les analyses microstructurales et chimiques ont montré que, comme à l'état céramique, ce système a tendance à la formation de phases secondaires telles que la fergusonite LnNbO_4 , l'hexaferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, les bronzes hexagonaux comme $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{21}$ ou la pérovskite $\text{Ba}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ [4]. De plus, le fait de travailler dans les conditions de stabilité thermodynamique a provoqué la formation de TTB fortement lacunaires en lanthanides, qui occupent les sites carrés B [3]. L'utilisation de la fusion de zone verticale en four à image, et donc de conditions de refroidissement plus rapides, est aussi importante dans le but de forcer une croissance non lacunaire pour obtenir des monocristaux ferroélectriques.

II.1.4.1 Des tentatives infructueuses à l'échelle du décimètre mais des parties monocristallines

Ainsi, huit croissances de TTB lanthane à partir d'un barreau de composition stœchiométrique $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ ont été réalisées. Nous nous concentrerons sur la présentation d'une de ces croissances, la plus réussie, appelée La3, qui a donné lieu à des analyses chimiques, structurales et microstructurales. Les caractérisations associées aux sept autres croissances sont disponibles dans le tableau A.1 récapitulatif de l'annexe A.1.

Nous avons dans un premier temps déterminé les conditions idéales du frittage des barreaux d'alimentation. Contrairement à ce que nous avons exposé dans le chapitre sur les généralités associées à la croissance en four à image, nous avons observé que la croissance en four à image est fortement déstabilisée par l'utilisation de barreaux d'alimentation trop frittés et peu poreux. En effet, dès les premiers stades de solidification la zone fondue, instable, peine à trouver sa forme convexe optimale et s'effondre régulièrement. Aucun ajustement de vitesse de translation du barreau d'alimentation (entre 7 et 15 mm/h) ou de rotation (de 7 à 10 rpm) n'améliore la stabilité mécanique de la zone. L'exemple du barreau solidifié La6 est donné ci-dessous.



Figure II.13 : Barreau solidifié La6 d'une croissance à partir d'un barreau d'alimentation céramique $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ fritté 60 h à 1340°C .

C'est donc l'utilisation de barreaux céramiques d'alimentation peu frittés, et donc moins poreux, qui mène aux croissances les plus stables, et notamment La3 (Figure II.14).

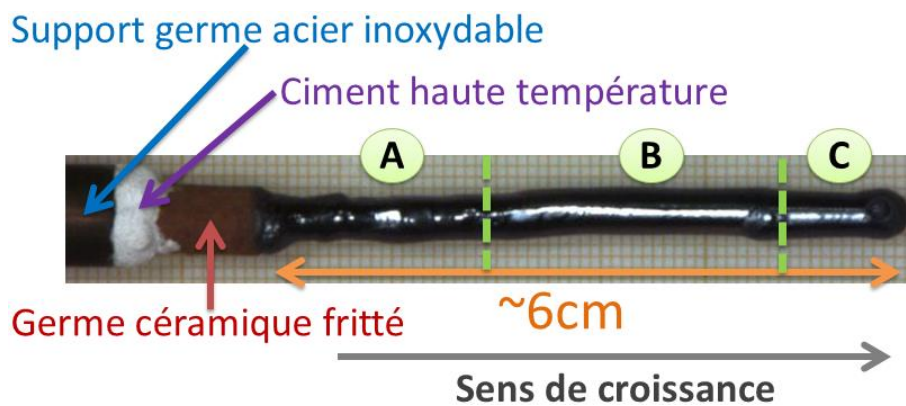


Figure II.14 : Barreau solidifié La3 d'une croissance à partir d'un barreau d'alimentation céramique $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ fritté 10h00 à 1340°C .

Le barreau solidifié La3 se découpe en 3 parties : une première partie (A) correspondant à une zone fondue assez instable avec trois facettes à 90° , aboutissant à une légère chute de zone (coulure) ; une deuxième partie consécutive à un ajustement des paramètres ayant permis la croissance de trois centimètres de barreau à deux facettes à 180° (B) ; puis après une autre coulure une dernière partie (C) d'environ 1 centimètre, d'aspect similaire à la seconde, et avec une continuité des deux facettes à 180° . Cette croissance a été effectuée sous une pression d'1,5 bars d' O_2 maintenue constante tout au long de la croissance.

- Instabilité mécanique de la zone dans les premiers stades de croissance : vers une croissance stable (partie A)

Avant toute découpe à la scie à fil, nous avons indexé à l'aide de la méthode de Laue en retour les trois facettes orientées à 90° les unes par rapport aux autres. Les deux facettes à 180° sont la (100) et la (110) et celle à 90° également une (100), ce qui indique la présence de plusieurs cristaux dans le massif. Ces facettes s'étendent sur plusieurs cm^2 .

Plusieurs observations expérimentales ont été faites durant cette première partie de croissance. En effet, il semble qu'une partie de la phase liquide remonte dans le barreau d'alimentation et déstabilise de fait la phase liquide, ce qui impose un suivi constant de son profil convexe « idéal », c-à-d de son facteur de forme. Cette spécificité du tirage s'est avérée très reproductible, et sera discutée plus loin.

Les analyses structurales et micrographiques associées au début de la partie A de la croissance issues de coupes transversales sont présentées dans la figure II.15 ci-dessous.

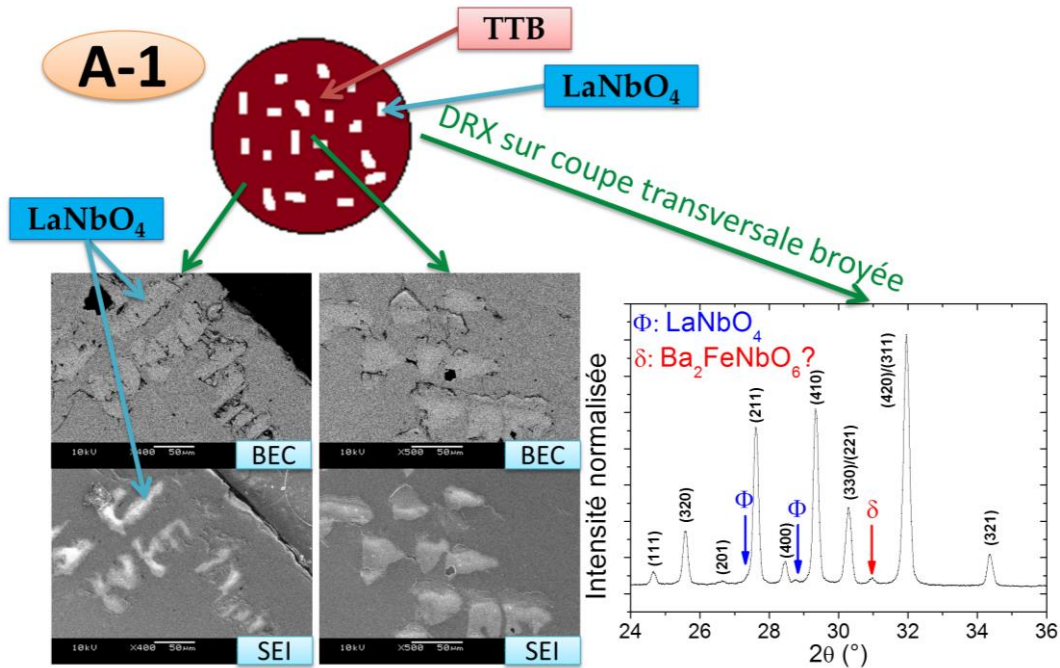


Figure II.15 : Microanalyses MEB et diffraction des rayons X de coupes transversales avec indexation (hkl) dans les premiers stades de solidification (A-1)

Comme on peut le voir sur les micrographies ainsi que sur les diffractogrammes, dans les premiers stades de la solidification, nous observons la formation de fergusonite LaNbO₄ et d'une pérovskite Ba(FeNb)_{0,5}O₃, ce qui constitue la preuve ultime de la fusion non congruente de ce matériau. Un exemple de cartographie WDS sur la fergusonite LaNbO₄ en début de croissance au cœur d'une coupe transversale est présenté ci-dessous (Figure II.16).

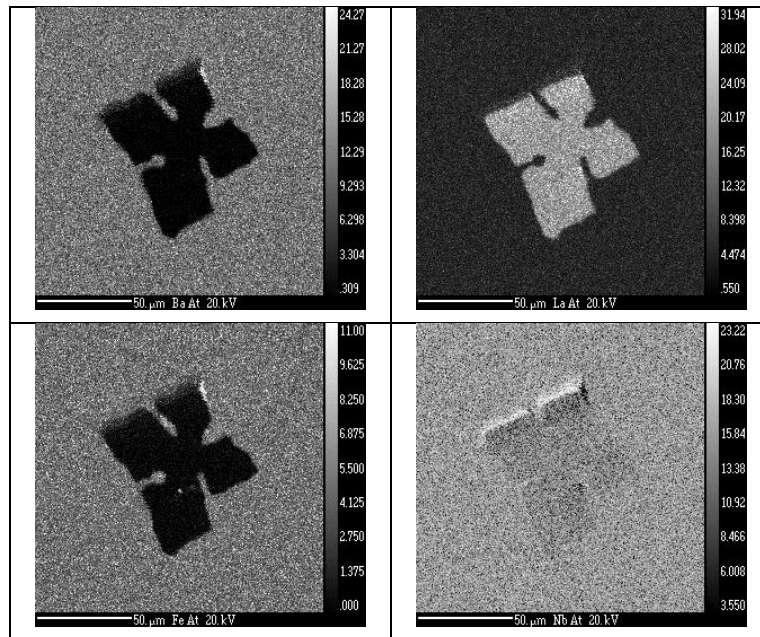


Figure II.16 : Cartographies X EPMA-WDS du baryum, lanthane, fer et niobium (% atomique) mettant en évidence la fergusonite dans les premiers instants de la croissance (A-1)

Ces phases secondaires se localisent au cœur ainsi qu'à la périphérie des coupes transversales sondées, et leur microstructure ne s'apparente pas à un modèle classique (fibreuse ou lamellaire). Sans changer les paramètres de croissance, mais en ajustant le facteur de forme de la phase liquide en remontant régulièrement le barreau d'alimentation et en diminuant simultanément les vitesses de translation et de rotation du barreau d'alimentation, de 7 mm/h à 6 mm/h et de 7 rpm à 3,5 rpm, respectivement, la croissance semble se stabiliser, ce qui est confirmé par la figure II.17, caractéristique de la fin de la partie A de la croissance.

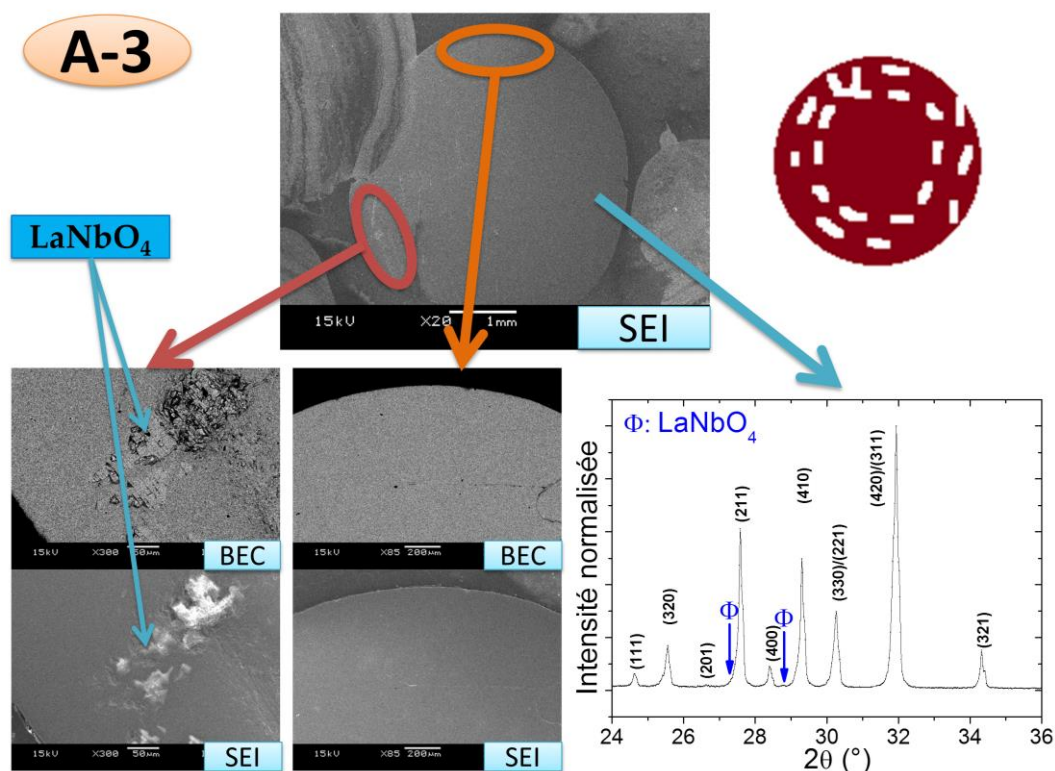


Figure II.17 : Microanalyse MEB et diffraction des rayons X de coupes transversales correspondant au début de stabilisation de la croissance (A-3).

La fergusonite est la dernière phase secondaire présente et cristallise uniquement à la périphérie, comme le montrent les images microsonde. Un stade stationnaire de la croissance semble alors atteint, et après un ultime réajustement du facteur de forme de la phase liquide par rehaussement du barreau d'alimentation, la partie B commence à cristalliser.

- Croissance stable : parties B et C du massif solidifié

Une première coupe transversale assez large (environ 1 cm de longueur) a pu être sondée en volume par diffraction neutronique et a confirmé son caractère monocristallin sur toute la section de cristallisation. Les affinements de structure correspondants seront présentés plus tard dans le chapitre. Le début de croissance de la partie B est donc bien monocristallin. Une photographie « neutron » a pu être réalisée dans le même temps sur une autre portion, plus volumineuse, située un peu plus loin sur la même partie B (Figure II.18).

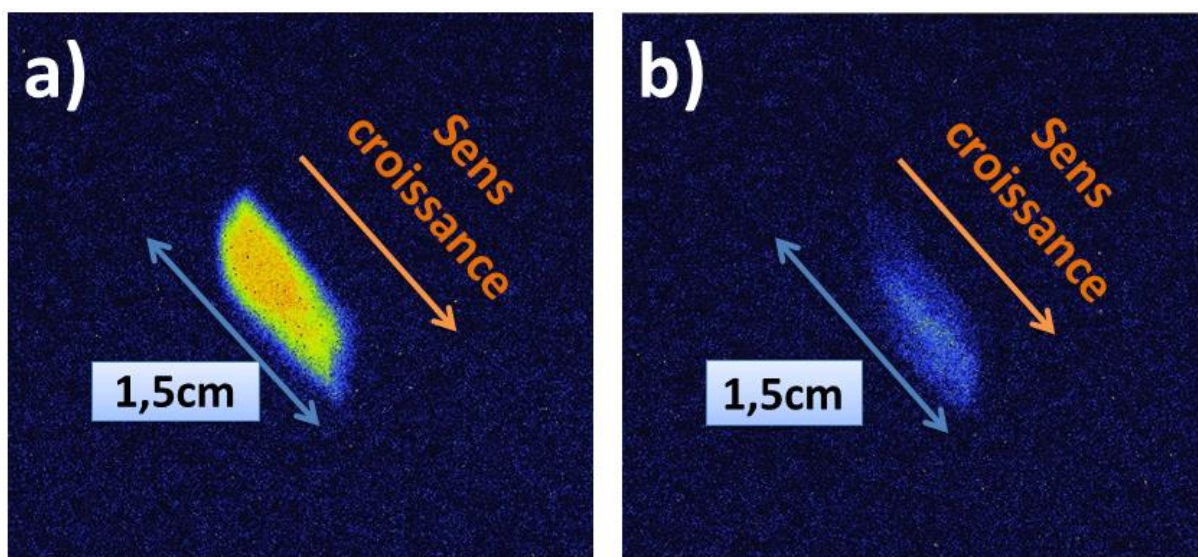


Figure II.18 : Photographie colorée d'un bicristal issue de la partie inférieure B de la croissance La_3 de composition proche de $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ mesurant environ 2 cm, prise dans un faisceau de neutrons d'une hauteur équivalente diffracté par un plan (002).

Cette photographie « neutron » établit donc la présence de deux cristaux distincts, l'un d'abord majoritaire, l'autre envahissant toute la section à mesure que la croissance se produit. Le profil de diffraction (« rocking curve ») selon (002) est présenté dans la figure II.19 ci-dessous, et traduit non seulement la présence des deux cristaux, mais leur très bonne qualité cristalline.

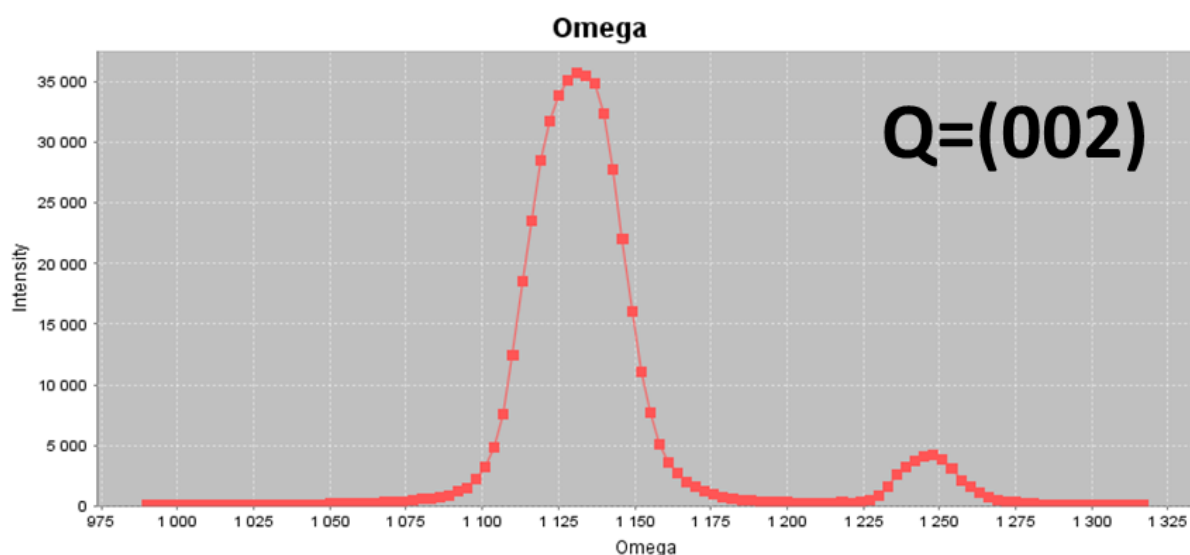


Figure II.19 : Profil de diffraction neutronique par les plans (002) d'un bicristal de $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$.

Cette observation de la coexistence de deux individus a été confirmée par méthode de LAUE en retour (Figure II.20), qui nous a permis d'indexer les deux facettes à 180° , à savoir (100) et (110). Ces deux cristaux seront par la suite séparés et caractérisés par DRX sur monocristal et par microscopie électronique à transmission.

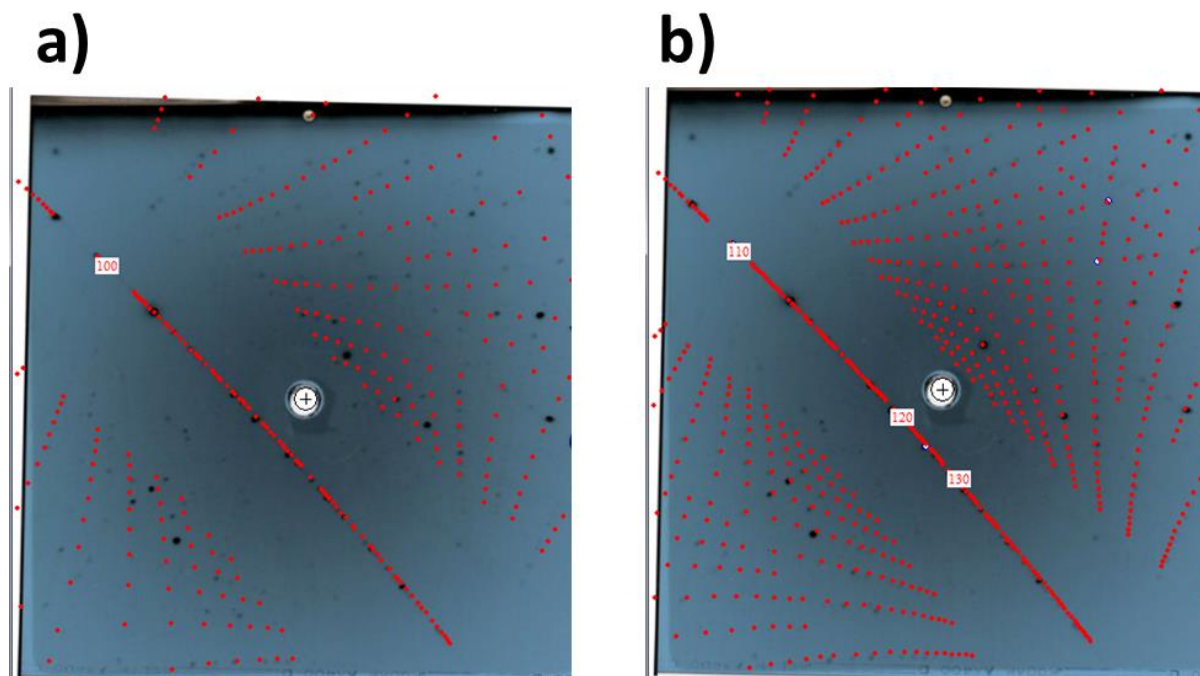


Figure II.20 : Clichés Laue en retour des deux facettes à 180° l'une de l'autre indexées en : a) (100), b) (110)

Nous avons donc obtenu une partie monocristalline qui, sans rupture de zone, s'est muée en bicristal. Ainsi, deux coupes transversales des parties B et C bicristallines ont pu être photographiées en microscopie électronique à balayage, et ont confirmé, malgré un polissage miroir qui a fissuré fortement les échantillons, la présence exclusive de TTb pur, sans phases secondaires (Figure II.21).

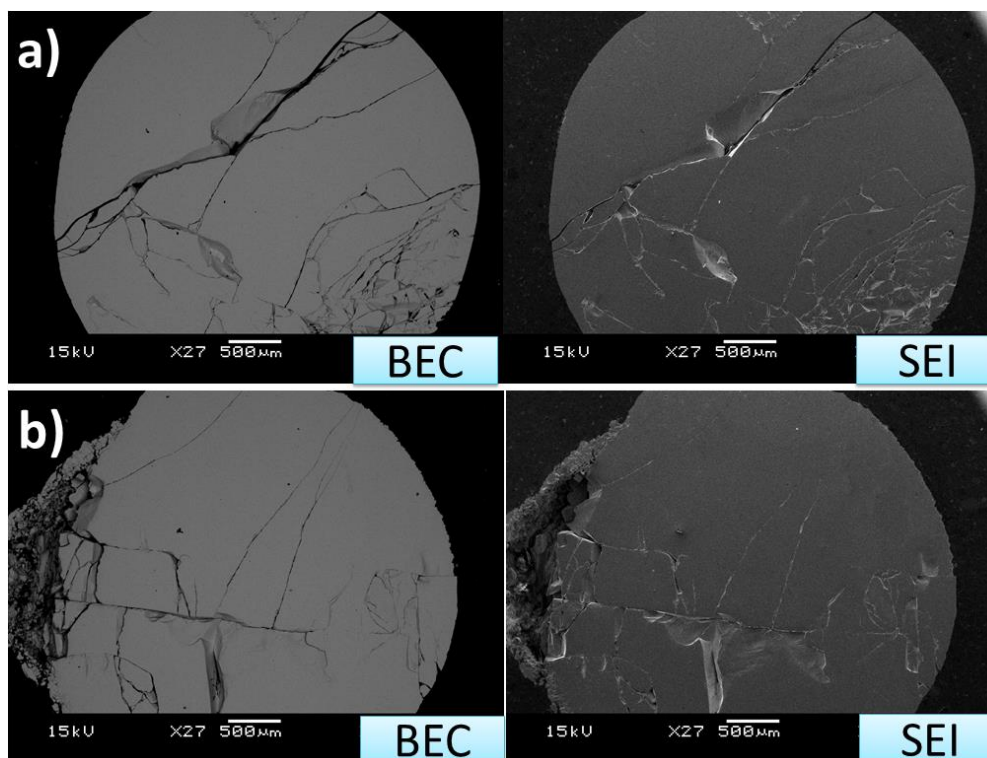


Figure II.21 : Micrographies MEB en composition et topographie de La_3 : a) partie B de la croissance, b) partie C (incluant la coulure) de la croissance. BEC est l'acronyme des électrons rétrodiffusés permettant une image en contraste chimique, SEI l'acronyme des électrons secondaires permettant un contraste topographique.

Les nombreuses fractures sont probablement dues à la présence initiale d'un plan de clivage ou simplement une fissure entre les deux cristaux, qui ont été exacerbés et se sont étendues lors du polissage. Intéressons-nous maintenant à la composition des cristaux lors de cette croissance bicristalline stable. La bonne homogénéité de la phase TTB a été vérifiée en différents points des coupes transversales par cartographies WDS, présentées ici pour le cœur de la coupe transversale dans la partie B (Figure II.22). Des cartographies en périphérie de la même coupe transversale sont également très homogènes.

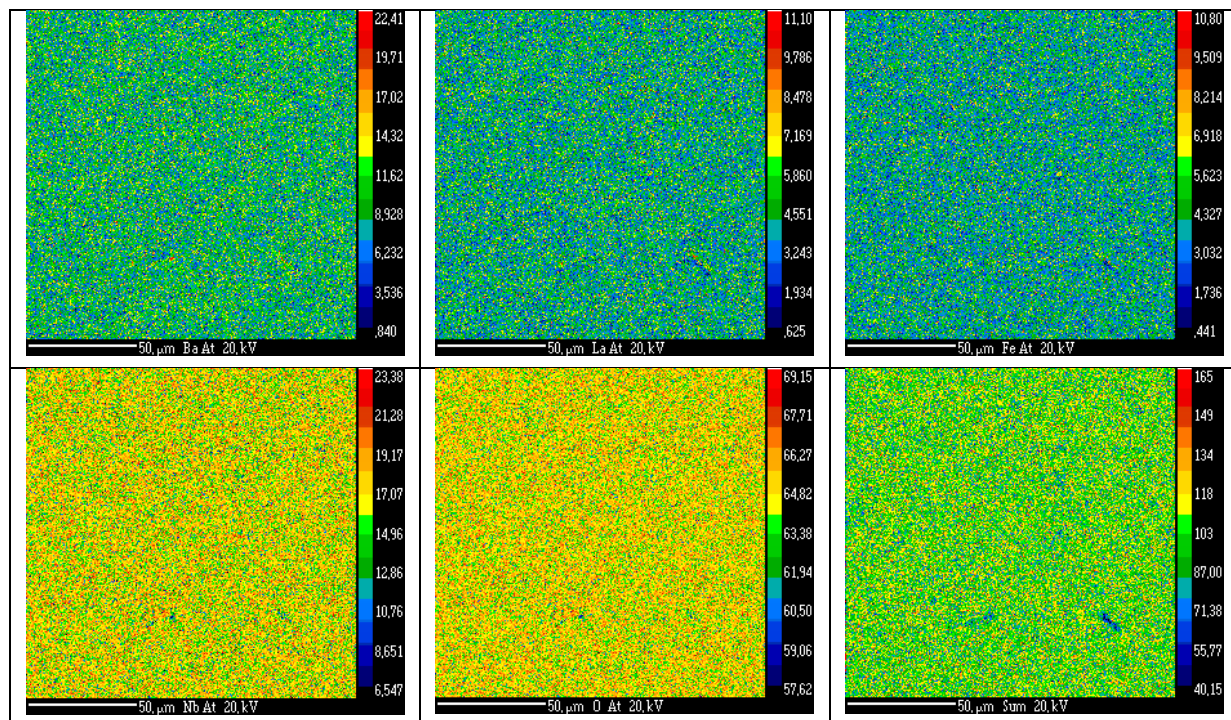


Figure II.22 : Cartographies X EPMA-WDS du baryum, du lanthane, du fer et du niobium (% atomique) mettant en évidence la fergusonite dans les premiers stades de solidification (A-1).

Nous avons donc un bicristal de la phase TTB bien homogènes en composition, dépourvu de phases parasites. Il convient maintenant de discuter de sa composition.

II.1.4.2 Composition des cristaux

Nous avons ensuite caractérisé la distribution de composition de la phase TTB, par analyse WDS, effectuée sur des coupes transversales extraites à différents stades du tirage. Un des buts est de corréler la stabilité de la croissance, le comportement de la phase liquide et la composition des cristaux par un dosage chimique au cœur et à la périphérie des coupes de massifs solidifiés (Figure II.23).

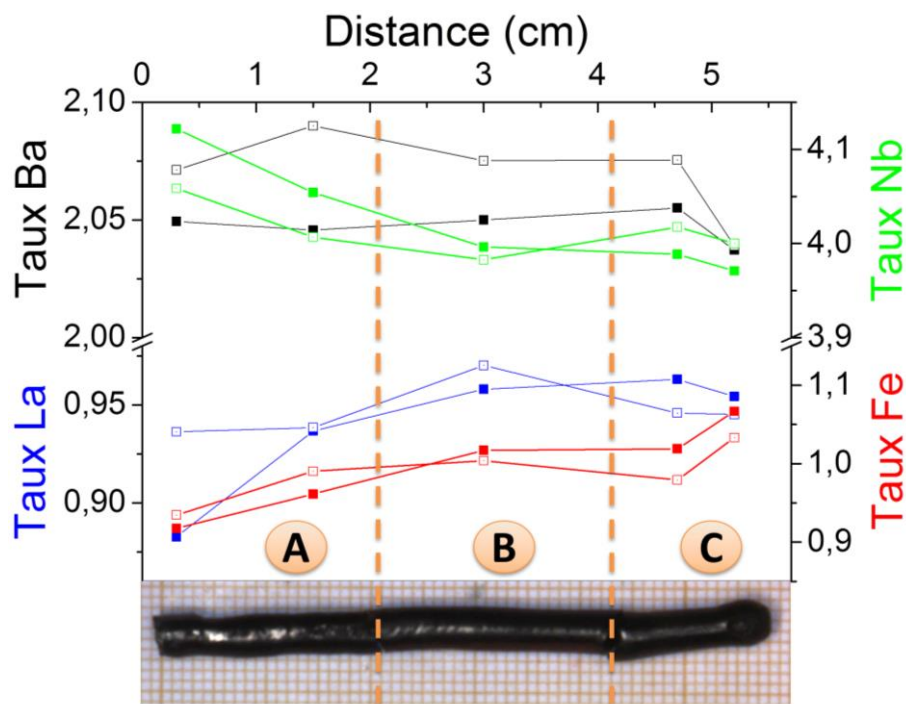


Figure II.23 : Variations de teneurs cationiques de la phase TTb au cœur (carrés pleins) et à la périphérie (carrés vides) de coupes transversales le long du massif solidifié La3.

Cette distribution de composition corrobore bien les observations précédentes: dans un premier temps, une réorganisation de la phase liquide se produit en amont de la partie A, puis une stabilisation de la croissance dans les parties B et C avec une composition remarquablement constante, et ce pour tous les cations. A noter, et ce n'est pas anodin, que lors de la rupture de contact en fin de croissance, la dernière goutte solidifiée exhibe une remontée du taux de fer et une baisse de celui de niobium. De même, l'évolution croisée des taux de fer et niobium est particulièrement éloquent, indiquant notamment une ségrégation du fer dans la phase liquide durant la croissance. On définit ainsi le coefficient de ségrégation par :

$$k_0 = x_S / x_L \quad (\text{Equation II.1})$$

où x_S est la concentration de l'élément dans la phase solide, et x_L la concentration dans la phase liquide.

Dans les premiers stades de solidification, ce coefficient est donc inférieur à 1 pour le fer, dont la phase TTb solidifiée est déficitaire, ce qui devrait mener à une pente de liquidus négative ainsi qu'à une baisse de la température de fusion à mesure que la concentration en fer augmente dans la phase liquide. Toujours dans les premiers stades de solidification (de la phase A-1 à A-3) on remarque que la solidification du barreau forme d'une part la fergusonite (ce qui prouve la non congruence de la fusion) mais aussi un TTb sur-stœchiométrique en niobium dont la concentration diminue à mesure que la croissance se stabilise.

Cela indique que le coefficient de ségrégation du niobium est alors supérieur à 1 ($\geq 4,1/4$), indiquant une pente du liquidus positive et corroborant l'augmentation de température du liquide que nous avons systématiquement mesuré dans les premiers stades de croissance (Cf. figure II.26). Cela montre que le couplage thermosolutale est dominé par une déplétion en niobium à l'interface solide-liquide de solidification.

De plus, on observe une différence de teneur en baryum entre le cœur et la périphérie des coupes transversales dans les premiers stades de solidification. Cela suggère, tout comme dans le cas du fer, d'une ségrégation dans la phase liquide. Cette ségrégation poussée au-delà des limites de solubilité s'avère cohérente avec la formation de fergusonite LaNbO_4 dans le massif solidifié.

Afin de récapituler la cristallisation des parties B et C du massif La_3 , un schéma explicatif est proposé sur la figure II.24 ci-dessous.

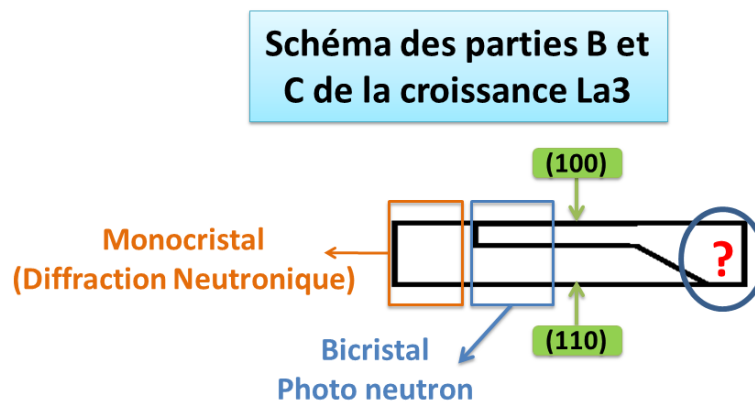


Figure II.24 : Schéma récapitulatif des parties B et C de la croissance par fusion de zone en four à image de TTBLa3.

Il est maintenant important de s'intéresser de plus près au comportement de la zone fondue.

II.1.4.3 Comportement de la phase liquide et nouvelles croissances

Comme nous venons de l'évoquer, la phase liquide présente un comportement transitoire dans les premiers instants du tirage, le fer et le baryum étant ségrégés jusqu'à formation en grande quantité de fergusonite et simultanément, par voie de conséquence, d'un TTB lanthane non stœchiométrique. Afin de le confirmer, nous avons utilisé un barreau solidifié d'une croissance particulièrement instable, déjà évoquée, le La6. Durant les premiers stades de solidification, une forte instabilité mécanique a provoqué une chute de zone fondue précoce, résultant en une abondante coulure rapidement solidifiée.

- Instabilité des premiers stades de croissance

Celle-ci a été découpée du reste du cristal et caractérisée en DRX et micrographie MEB (Figure II.25).

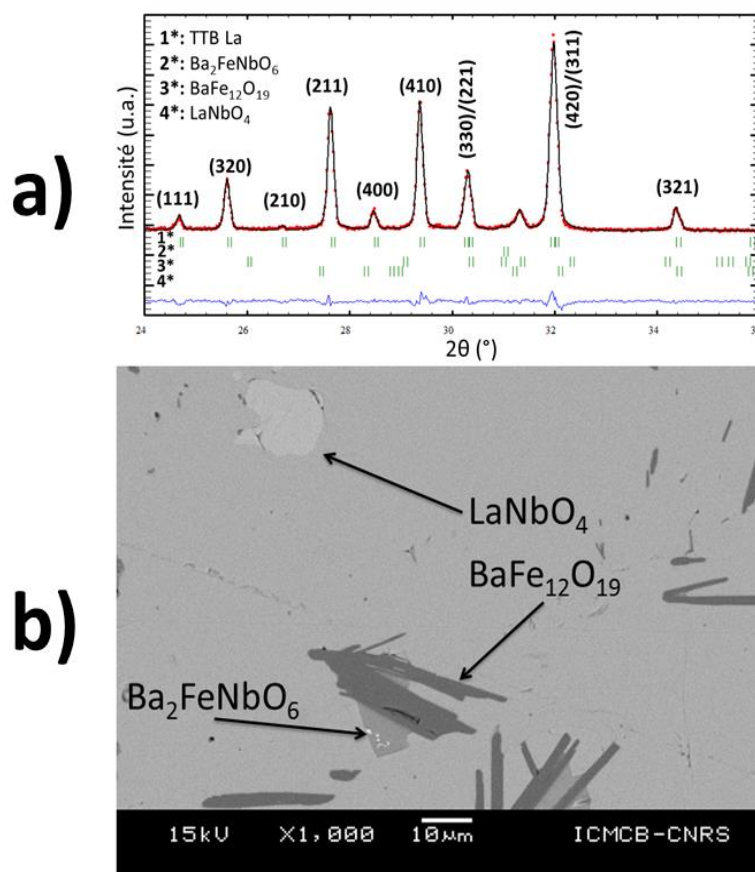


Figure II.25: Analyse d'une coulure en début de croissance de La6 : a) Paramètres de profils DRX affinés (affinements de profils LeBail avec Fullprof) et reconnaissance de phases, b) Micrographie MEB

La zone fondue quelques instants après le début de la croissance est donc fortement riche en baryum et en fer, attestant un peu plus le caractère non homogène de la phase liquide, la ségrégation mentionnée ci-dessus et la nature non congruente de la fusion.

De plus, le suivi en température de la zone fondue à l'aide d'un pyromètre optique, nous a permis d'observer de façon reproductible, tirage après tirage, une élévation systématique de température dans les premiers stades de solidification. Une fois le contact réalisé, et la zone fondue stabilisée, le mouvement de translation est enclenché et la solidification commence. Nous observons systématiquement une augmentation de l'ordre de 100°C au-dessus de la température initiale, jusqu'à une stabilisation coïncidant avec le début de la croissance simultanée de plusieurs cristaux et de formation de facettes (Figure II.26).

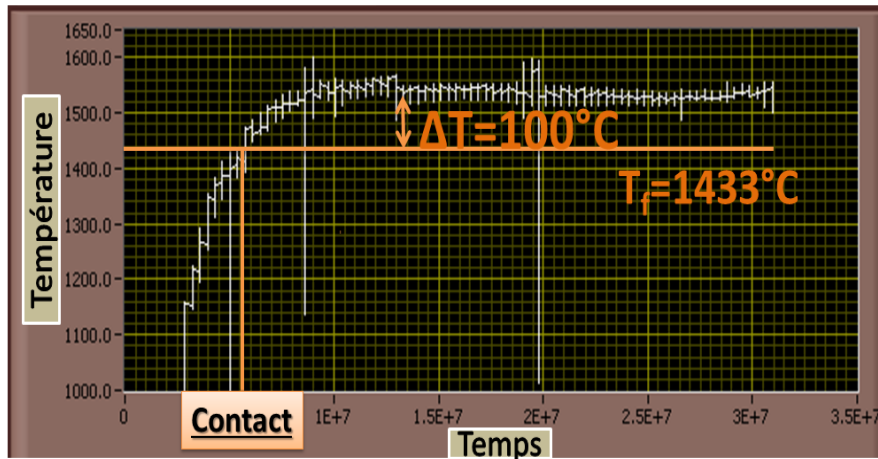


Figure II.26: Evolution de la température de la zone fondue en fonction du temps (mesure pyrométrique) dans les premiers stades de solidification.

Les mesures de température, effectuées à $\pm 10^\circ\text{C}$ grâce à un pyromètre optique, révèlent donc systématiquement dans les premiers stades de croissance une remontée de la température de la zone fondue, de 1450 à 1550 °C. Cette élévation de température est corrélée à la déplétion en Nb dans la zone fondue, en amont de l'interface de solidification. Comme le suggère le fait que les phases TTB La ($\rho(25^\circ\text{C}) \sim 6 \text{ g.cm}^{-3}$) situées à proximité des grains de fergusonite LaNbO_4 ($T_f = 1620^\circ\text{C}$, $\rho(25^\circ\text{C}) = 5.91 \text{ g.cm}^{-3}$). Cette remontée en température, très importante est aussi à corréliser directement avec l'analyse micrographique chimique aux différents stades de la croissance de La_3 , présenté plus tôt sur la figure II.23. Cette augmentation de température de fusion est cohérente avec la déplétion du niobium.

De plus, la ségrégation, que l'on observe dans nos conditions légèrement hors équilibre et donc sous le point de fusion, indique que le TTB lanthane est une solution solide et non pas un composé défini.

Cette constatation prouve une fois de plus le comportement transitoire de la zone fondue, qui se traduit par une inhomogénéité chimique et une ségrégation en Fe et en Ba dans la phase liquide, comme établi par les analyses MEB et DRX de la coulure rapidement solidifiée et explique un peu plus les difficultés rencontrées lors de la croissance.

- Stabilisation et croissance simultanée de plusieurs monocristaux : gradient de composition?

Une fois la croissance d'un cristal initiée, il ne semble plus y avoir de ségrégation entraînant un gradient de composition, comme l'indique les coupes transversales aux extrémités de la partie bicristalline La_3 . La vérification expérimentale de cette particularité a été faite sur des coupes longitudinales parallèles aux facettes du barreau solidifié La_2 , et donc parallèles à la direction de croissance et dont la composition a été suivie en microsonde de Castaing par analyses WDS (Figure II.27).

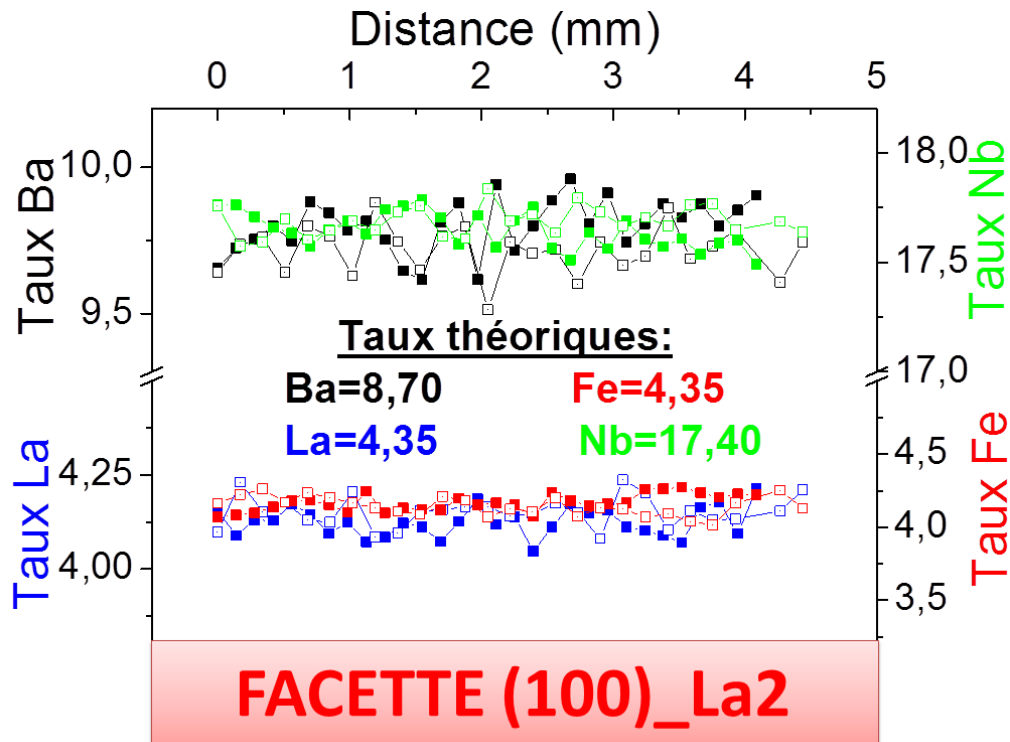


Figure II.27 : Profil de composition longitudinal parallèle à la facette orientée (100) du massif solidifié La2, déterminé par profils WDS (% atomique) en microsonde de Castaing

Toutes les valeurs étant situées dans la précision de la mesure par microsonde, il n'y a donc pas de gradient de composition dans les sections longitudinales monocristallines (en tout cas indiqué par la microsonde). De plus, une incertitude sur l'étalon de référence au baryum explique l'écart d'environ 10% entre la valeur théorique et calculée, et n'est donc pas à prendre en compte.

De plus, ces observations sont cohérentes avec le nivellement chimique à l'état stationnaire de la croissance, caractéristiques du four à image.

- Formation de bulles : rôle du fer dans la phase liquide ?

La formation quasi-systématique, en plus ou moins grande quantité, de bulles dans les premiers stades de solidification, ainsi que la ségrégation du fer et du baryum dans la phase liquide nous ont poussés à nous intéresser de plus près au rôle tenu par le fer. Une des possibilités est la réduction de Fe^{3+} à Fe^{2+} car nous ne nous situons pas dans les bonnes conditions de pression et de température. Etant donné que nous ne pouvons pas vraiment diminuer la température de la phase liquide en dessous d'une valeur seuil minimale, la température de surfusion à l'interface de solidification, la pression semble être le seul paramètre ajustable.

Pour cela, nous avons tracé le diagramme d'Ellingham modifié montrant les domaines de stabilité des différents états d'oxydation du fer et du niobium dans les oxydes simples, afin d'estimer grossièrement les conditions de pression partielle en oxygène optimales à utiliser pour éviter une réduction potentiellement formatrice de bulles (Figure II.28).

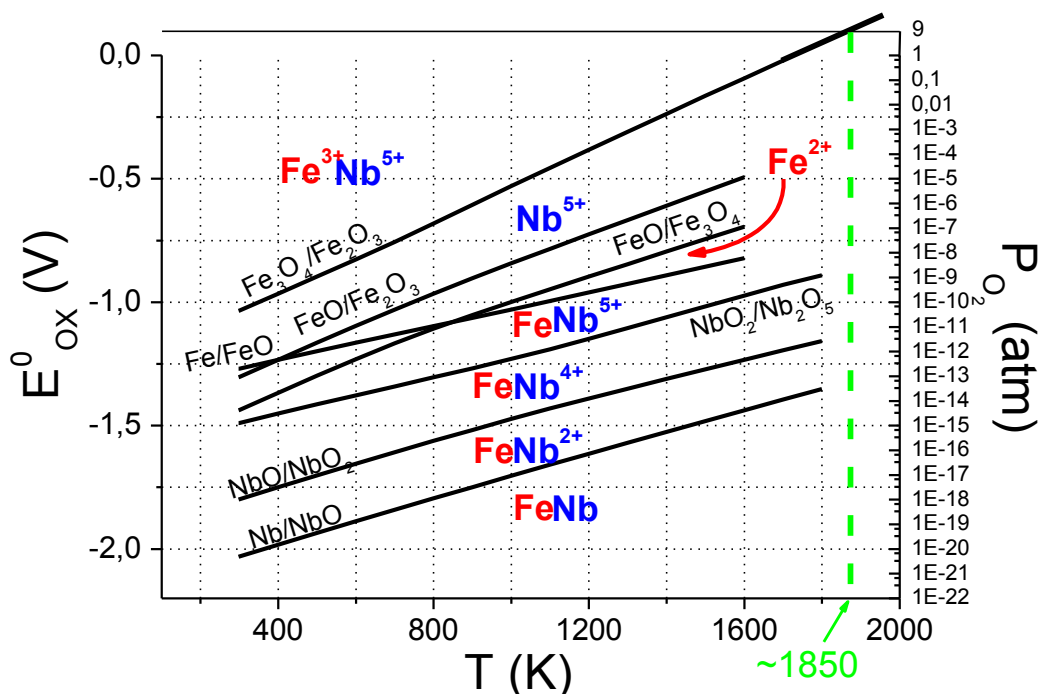


Figure II.28 : Diagramme d'Ellingham modifié du fer et niobium d'après les données extraites des tables de Kubaschewski et. al [29]

Le diagramme d'Ellingham recalculé avec les tables de données thermochimiques susmentionnées établit que, dans les oxydes simples, à 1500 °C, la P_{O_2} de réduction du Nb^{5+} est $\sim 10^{-10}$ atm et celle du Fe^{3+} $\sim 10^{-2}$ atm. Après plusieurs mm de croissance de TTB La, des bulles se forment (Figure II.11), même sous 9 bars d' O_2 appliqués grâce à un tube quartz haute pression, coalescent et finissent par faire chuter la zone fondue. Le liquide rapidement solidifié s'avère riche en $BaFe_{12}O_{19}$ ($\rho(25\text{ °C}) \sim 5,3\text{ g.cm}^{-3}$) qui par poussée d'Archimède, étant moins dense que le TTB, doit remonter dans la zone fondue. Nous avons essayé par des impulsions de vitesse de rotation du barreau d'alimentation à 70 rpm d'évacuer les bulles d'oxygène avant qu'elles ne coalescent, sans succès, révélant des tensions de surface liquide-gaz élevées. Pour accélérer l'évolution du processus de réduction, nous avons, lors de certaines expériences, délibérément diminué à chaud la pression partielle en oxygène, et analysé les phases formées à proximité des nombreuses cavités dues aux bulles. Seule la phase fergusonite se forme avec la phase TTB. Des mesures Mössbauer, non présentées ici, ont montré que les massifs solidifiés de TTB La ne comportent pas de Fe^{2+} , ni dans les coupes issues des débuts de croissance ni dans les échantillons provenant des expériences au cours desquelles la réduction était délibérée. Ceci suggère que les phases TTB La solubilisent

extrêmement peu de lacunes d'oxygène.]. Le diagramme d'Ellingham modifié indique que le Fe^{3+} et le Nb^{5+} doivent rester stable autour de 1500°C sous une pression partielle d' O_2 d'1 atm. Ce qui confirme que le fer subit bien une ségrégation mais qu'il n'est pas à l'origine du comportement instable de la croissance, mais bien la déplétion du niobium.

- Ajustements des paramètres de croissances :

Nous avons ainsi entrepris des croissances à la plus haute pression d'oxygène techniquement permise par notre four à image, *i.e.* jusqu'à 9 bars. Malheureusement, si les bulles sont effectivement moins présentes, l'instabilité mécanique de la zone fondue persiste. Les croissances de TTB La7 et La8 ont ainsi été réalisées et ont donné lieu à de nombreuses chutes de zone fondue, malgré des vitesses de tirage élevées et l'ajustement de la rotation du barreau d'alimentation et du germe, parfois dans le même sens de rotation. Les photos des massifs solidifiés, les paramètres de croissance utilisés et les analyses chimiques pour chaque croissance sont rassemblées dans l'annexe A.1.

Notre raisonnement, d'abord basé sur un problème unique de ségrégation de fer, nous a poussé à effectuer des croissances avec des barreaux d'alimentation moins riche en fer. Pour ce faire, nous avons utilisé la formulation chimique déterminée par Roulland [30] assurant l'électroneutralité par une double substitution du lanthane par le baryum compensant une réduction du taux de fer par du niobium : $\text{Ba}_{6-2x}\text{La}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$, où $x=1$ dans le cas du TTB lanthane dit stoechiométrique.

II.1.5 Croissance des compositions ajustées

En utilisant la formule précédemment établie, nous avons entrepris la synthèse et la mise en forme de deux nouveaux barreaux d'alimentation céramique par composition avec $x=0,95$ et $0,90$.

II.1.5.1 Qualité des barreaux d'alimentation

Les mêmes paramètres de synthèse et de mise en forme des barreaux d'alimentation ont été utilisés, notamment pour la chamotte, avec la presse isostatique à 1 kbar et le frittage de 8 h à 1340°C.

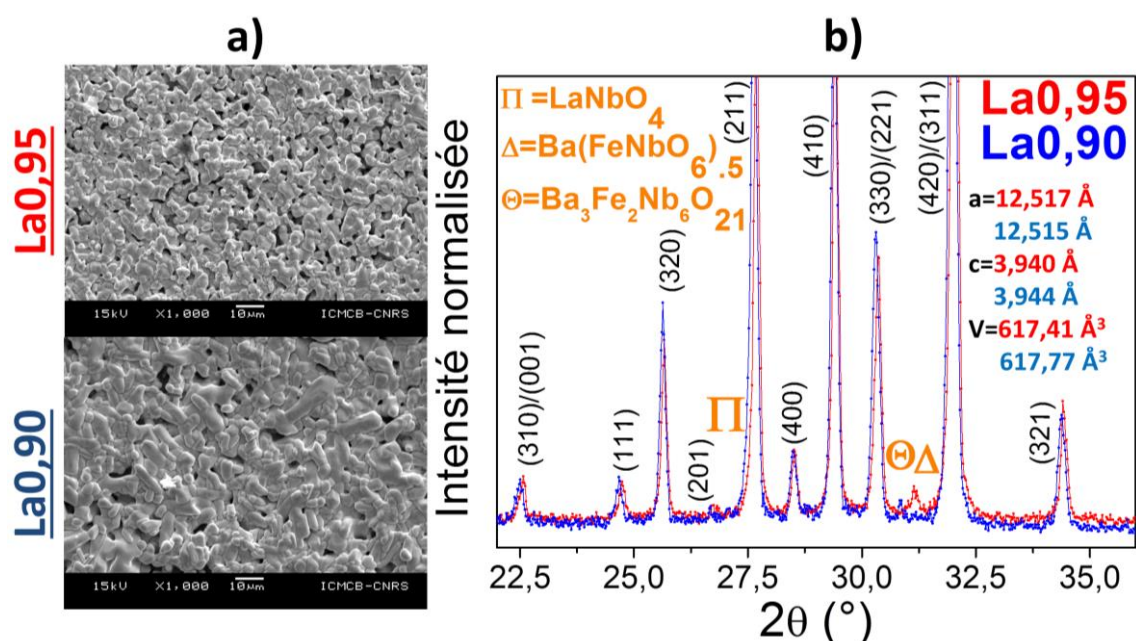


Figure II.29 : Micrographies MEB et diffractogrammes des rayons X avec identification de phases de coupes transversales de barreaux d'alimentation céramique frittés de compositions ajustées pour x=0,95 (rouge) et x=0,90 (bleu). Les phases secondaires sont la fergusonite LaNbO₄ (Π), la pérovskite Ba(FeNbO₆)_{0,5} (Δ) et un bronze hexagonal Ba₃Fe₂Nb₇O₂₁ (Θ).

Les barreaux céramiques frittés d'alimentation obtenus sont de porosité équivalente à celle déterminée comme adéquate pour la formulation stœchiométrique, et possèdent également des traces de fergusonite LaNbO₄. La DRX montre même la présence de pérovskites (pour La_{0,95}) et bronzes hexagonaux (pour La_{0,90}) en petites quantités, à savoir Ba(FeNb)_{0,5}O₃ pour La_{0,95} et Ba₃Fe₂Nb₆O₂₁ pour La_{0,90}. Cette dernière observation est cohérente avec la diminution du rapport Fe/Nb de la pérovskite au bronze conjointement à celle entre le La_{0,95} à La_{0,90}.

II.1.5.2 Croissance de parties monocristallines

Malgré la diminution de la teneur en fer dans la formulation des barreaux d'alimentation, la zone fondue a conservé son comportement habituel : formation de bulles en légère quantité, et chutes de zone fréquentes dans les premiers stades de solidification imposant un ajustement permanent par l'expérimentateur (toutes les demi-heures environ) du facteur de forme de la zone liquide. Dans un second temps, par ajustement de la vitesse de croissance, nous avons néanmoins réussi à faire croître deux « parties » séparées par un plan de clivage (une facette étendue selon (100)) dessiné schématiquement sur la figure II.30. Cet aspect des massifs solidifiés se retrouve dans les croissances La7 et La8, mais aussi La10, 11, 12 et 13 (annexe A.1, avec toutes les photos et résumés des caractérisations).

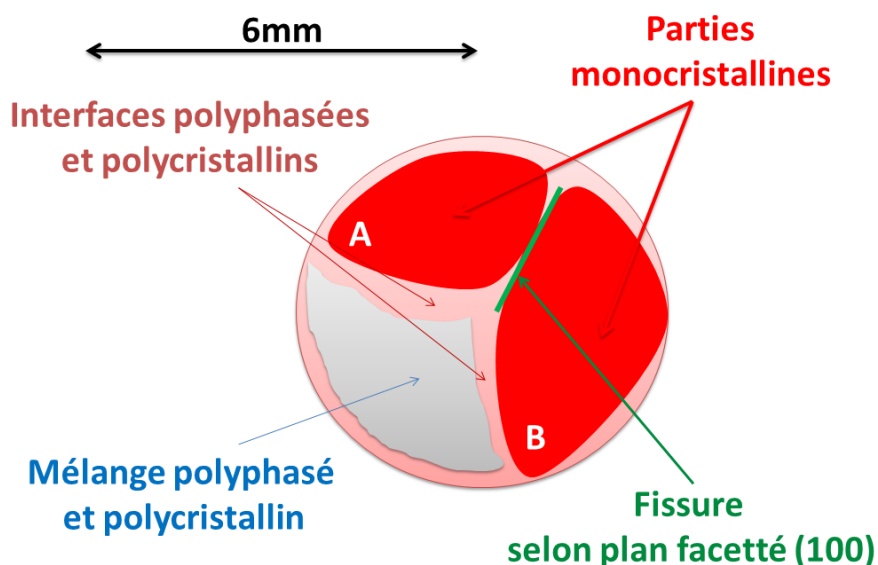


Figure II.30 : Schéma d'une coupe transversale de la croissance simultanée de deux monocristaux lors de la cristallogénèse de La9 après stabilisation de la zone fondue. Barreau d'alimentation céramique de composition $\text{Ba}_{2,10}\text{La}_{0,90}\text{Fe}_{0,95}\text{Nb}_{4,05}\text{O}_{15}$ fritté 8 h à 1340°C.

Nous avons ensuite extrait les parties A et B et effectué des coupes transversales aux deux extrémités, que nous avons caractérisé par DRX et par microsonde Castaing. Les résultats de la partie B, la plus large, sont présentés sur la figure II.31 ci-dessous. Nous avons choisi d'analyser celle-ci plus précisément car sa taille permettra de réaliser des découpes de cristaux assez volumineux pour les mesures diélectriques.

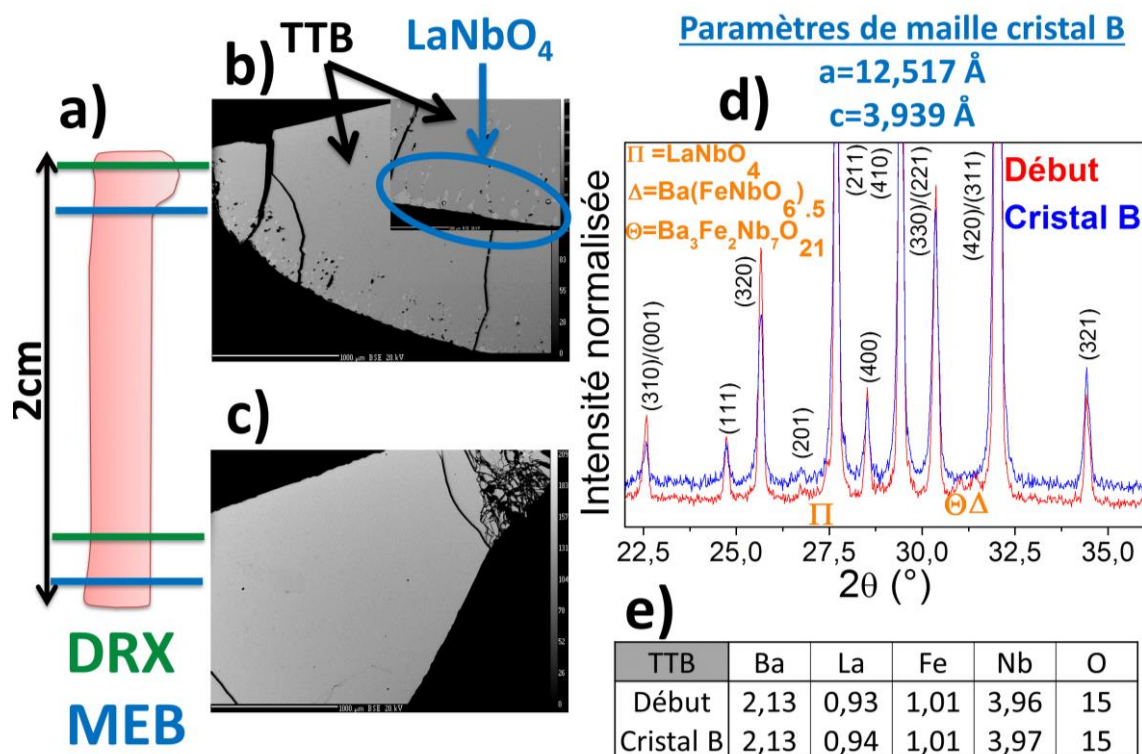


Figure II.31 : a) Schéma de la partie B de La9, b) Micrographie MEB à 25 kV (échelle 1 mm) d'une coupe transversale au début de la partie B avec de la fergusonite (phase blanche), c) Micrographie MEB à 25 kV (échelle 1mm) d'une coupe transversale à la fin de la partie B, d) Diffractogrammes DRX sur poudre de routine à la température ambiante au début (polyphasé) et fin (monophasé TTB) de la partie B, e) Composition moyenne stable calculée par dosage WDS de la phase TTB en début et fin de croissance de la partie B

La formulation de la phase TTB aux deux extrémités de la partie B a été déterminée par analyse WDS, et a mis en évidence une composition longitudinalement stable du cristal. La DRX sur poudre, effectuée sur une coupe transversale en fin de croissance confirme également le caractère monophasé. L'analyse par la méthode de Laue en retour de la fissure latérale a permis d'indexer celle-ci en (100), et ce, sur toute la longueur de celle-ci (2 cm). La partie cristalline est ainsi fortement soupçonnée d'être monocristalline, et sa taille permet d'envisager des mesures diélectriques sur des découpes orientées. Afin de confirmer la monocristallinité, des vérifications d'orientation durant les découpes, décrites ultérieurement (mesures diélectriques sur cristaux orientés de La9) ont été réalisées et n'ont pas contredit cette affirmation.

La composition du cristal A, également mesurée aux deux extrêmes, est rapporté dans le tableau II.1, et confirme la croissance d'un cristal de composition bien différente.

TTB	Ba	La	Fe	Nb	O
Début	2,04	0,98	0,82	4,12	15
Cristal A	2,01	0,97	0,83	4,13	15

Tableau II.1 : Composition de la partie supposée monocristalline A en début et en fin de croissance (cristal A) déterminée par profils WDS

Il est très intéressant d'observer que la composition du premier bloc *a priori* monocristallin A est très différente de celle déterminée pour le bloc B, que ce soit le rapport Nb/Fe ou Ba/La. Cette observation a été faite également pour les croissances La12 et La13, le cas de ce dernier étant même encore plus compliqué avec cinq parties visibles (annexe A.1).

II.1.6 Discussion autour du facettage observé

Portons maintenant notre attention sur le facettage unique de plans (100) ou (110), obtenus quel que soit la stabilité de la croissance, ou même la composition des barreaux d'alimentation ou des cristaux résultants, et, plus étonnant encore, quel que soit le nombre de cristaux poussant simultanément. De plus, les principales facettes obtenues, de quelques cm², à savoir (010)≡(100), et, moins fréquemment (110), sont cohérentes avec la tendance des distances interréticulaires d_{hkl} correspondantes. La croissance s'effectue donc, comme prévue, dans des conditions peu éloignées de l'équilibre thermodynamique, puisque même aux vitesses de tirage les plus élevées que nous ayons explorées, les faces les plus rapides ont déjà disparu.

Ce facettage systématique des cristaux n'est pas surprenant au vu des mesures d'entropie de fusion effectuées sur 47 à 67 mg de cristaux de TTBLa1 et TTBLa3 dans des creusets de Pt, sous Ar et sous O₂, par Emmanuel Veron du CEMHTI dans un analyseur enthalpique différentiel SETARAM MHTC 96. La température de fusion peut être estimée à (1438±10)°C et l'enthalpie de fusion, inchangée par le gaz utilisé, estimée à (397±32) kJ.mol⁻¹, ce qui nous mène à une entropie de fusion très élevée pour un oxyde, ≈28 R. Le facettage observé a donc une origine entropique très marquée. En effet, en théorie de champ moyen, d'Ising 2D ou 3D, les facteurs de Jackson critiques ne s'élèvent au plus qu'à 3,5. Même en prenant un facteur géométrique très faible, disons 1/5, tout à fait improbable, on arrive à un facteur de Jackson dans le TTBLa de 5.6, supérieur à toutes les valeurs critiques connues, en dessous de laquelle la transition rugueuse se produit.

Le facettage systématique est donc complètement logique et confirme la croissance simultanée de plusieurs cristaux.

II.1.7 Croissance de TTB LaCe Ba_{2+x}La_{1-2x}Ce_xFeNb₄O₁₅

La ségrégation du fer et du baryum ayant été dans un premier temps identifiée comme étant l'un des facteurs d'instabilité des croissances de TTB La avec, ultimement, formation de bronzes hexagonaux Ba₃Fe₂Nb₇O₂₁ ou de pérovskites comme Ba(FeNb)_{0,5}O₃ ou encore de ferrite BaFe₁₂O₁₉, avec tous les joints de grains que l'existence de ces phases secondaires implique, nous avons pensé augmenter la solubilité du baryum dans le site carré par interaction élastique et coulombienne avec un autre défaut ponctuel. Nous avons pensé qu'un Ce⁴⁺ en substitution du La³⁺ pourrait stabiliser du Ba²⁺ sur ce même site La³⁺ et, tout en assurant l'électroneutralité, ainsi augmenter sa solubilité dans le cristal et diminuer la ségrégation observée.

Les changements de composition des barreaux d'alimentation par diminution de la teneur en lanthane n'ont pas permis d'améliorer la stabilité des croissances. De même, l'exploration assez large des conditions de croissance, par ajustements successifs de la vitesse de tirage (jusqu'à 15 mm/h !), de l'atmosphère ou des vitesses de rotation des barreaux, s'est révélée insuffisante pour obtenir une croissance stable et par conséquent ne serait-ce que des parties supposées monocristallines. Ainsi, et ce à plusieurs stades de croissance, de nombreuses chutes de zone, malgré une augmentation de la vitesse de tirage ont été obtenues. Les analyses DRX sur coupes transversales ont invariablement montré la présence de fergusonite LaNbO₄ et d'un bronze hexagonal, vraisemblablement Ba(FeNb)_{0,5}O₃ (Figure II.32).

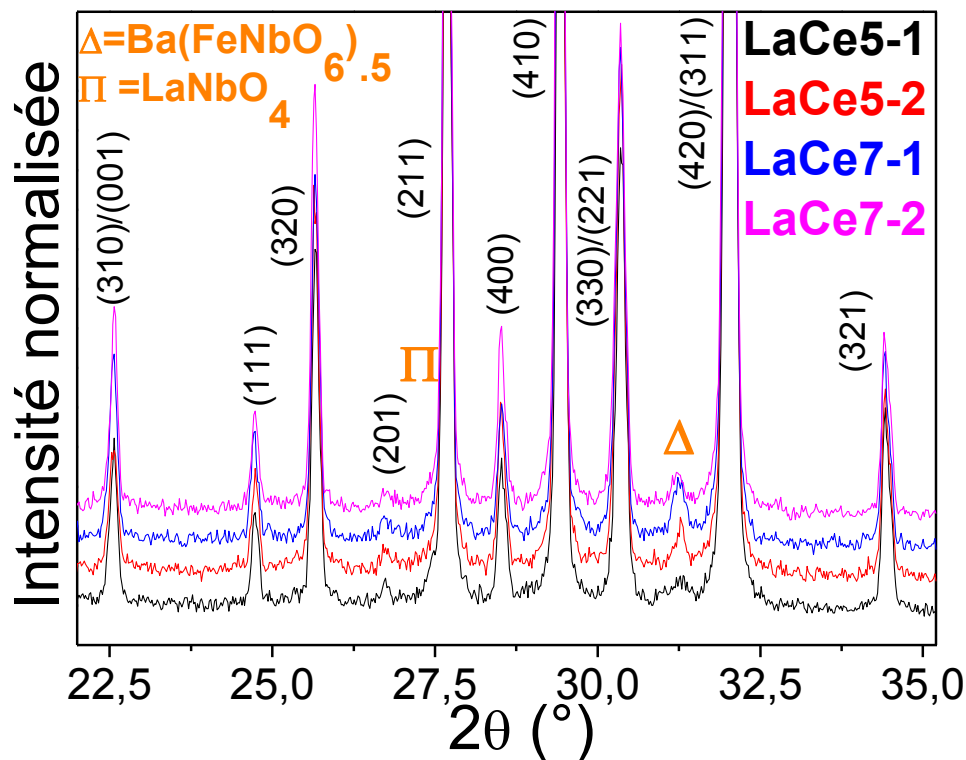


Figure II.32 : Diffractogrammes des rayons X et indexations de phases sur coupes transversales des barreaux solidifiés LC5 et LC7, respectivement.

Le régime relativement stationnaire se traduisant par la croissance simultanée de plusieurs cristaux n'a même jamais été atteint et la formation de phases secondaires constante pendant toute la croissance. Nous n'avons jamais réussi à maintenir une zone liquide stable plus de 15-20 minutes. De plus, des micrographies MEB ont montré la présence en grandes quantités de fissures et craquelures (Figure II.33).

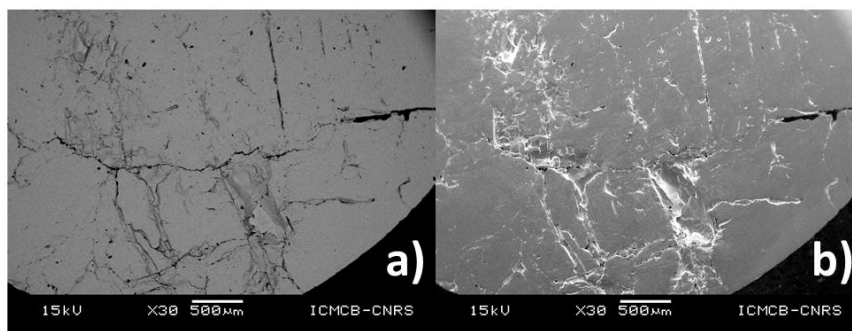


Figure II.33 : Micrographies MEB d'une coupe transversale du barreau solidifié LaCe5 à partir d'un barreau d'alimentation de formule $\text{Ba}_{2,05}\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$.

En résumé la substitution du lanthane par le baryum et le cérium augmente l'instabilité de la croissance, et aucune zone potentiellement monocristalline, ni même facettée, n'a été obtenue.

II.1.8 Croissance de TTB Nd $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$

Les paramètres de préparation, que ce soit le frittage ou les conditions de croissance, ont été suffisamment étudiés pour être transposés à la croissance de massifs solidifiés de TTB néodyme, avec l'espoir d'obtenir des parties monocristallines exploitables pour des études cristallographiques et des mesures de propriétés physiques (diélectriques notamment). La stoechiométrie des barreaux frittés utilisés lors des croissances Nd1 et Nd2 est $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$.

II.1.8.1 Des croissances très instables

Malgré l'utilisation initiale des paramètres de l'expérience TTB La3, puis une large ré-exploration des conditions expérimentales (pression partielle d' O_2 , vitesses de rotation et translation, etc.), la croissance de TTB néodyme en four à image a malheureusement toujours mené au même résultat: une zone fondue plus instable où l'apparition de bulles est encore plus vigoureuse et leur coalescence provoque des chutes de zone fréquentes et violentes (Figure II.34).

Vues de la zone fondue durant la croissance (*caméra ccd*)



Figure II.34 : Photographies de la zone fondue obtenues par caméra CCD illustrant la coalescence de bulles

Lors des deux croissances, aucune zone n'a pu être stabilisée sur plus d'un demi-millimètre de translation et un ajustement quasi-continu des paramètres s'est avéré nécessaire. Aucune facette n'est apparue sur aucune des deux croissances. L'exemple de Nd2 est donné en photo (Figure II.35).

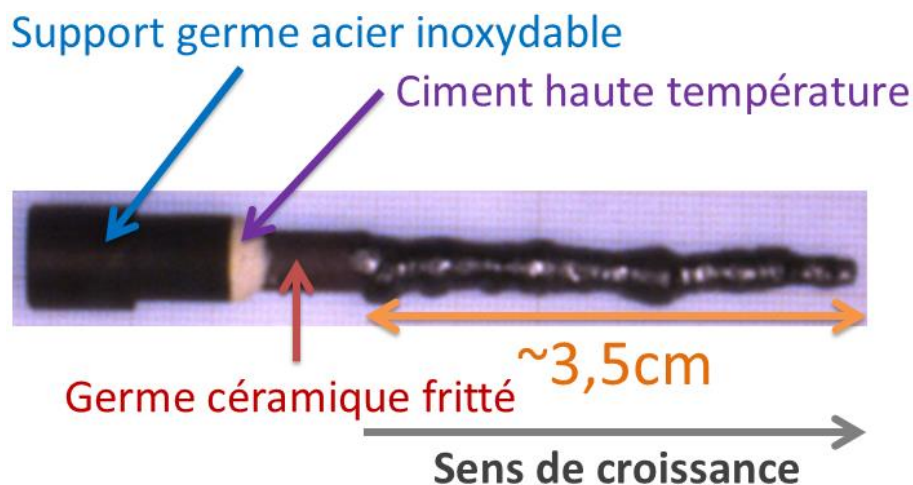


Figure II.35: Photographie du barreau solidifié Nd1 issu d'une croissance instable par fusion de zone en four à image

Des essais de compositions ajustées suivant la même formule que décrite précédemment, $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$, visant à baisser la teneur en fer et donc, potentiellement, améliorer la stabilité mécanique de la zone fondue par atténuation de la ségrégation ne l'ont au contraire pas permis (Nd3). De même, nous avons lors de cette dernière croissance tenté de « contrer » la ségrégation de fer et baryum en doublant la vitesse d'alimentation (de 7 à 15 mm/h). Malheureusement, d'autres problèmes sont apparus et la croissance demeura hautement instable (Figure II.36).



Figure II.36 : Photographie du barreau solidifié Nd3, issu d'un barreau de composition $\text{Ba}_{2,10}\text{Nd}_{0,9}\text{Fe}_{0,95}\text{Nb}_{4,05}\text{O}_{15}$.

Analysons maintenant l'état des massifs solidifiés de TTB néodyme à travers l'exemple de Nd2.

II.1.8.2 Analyses micrographiques et chimiques des massifs solidifiés Nd2

Des micrographies réalisées en microsonde de Castaing à différents stades de solidification de Nd2 sont présentées sur la figure II.37.

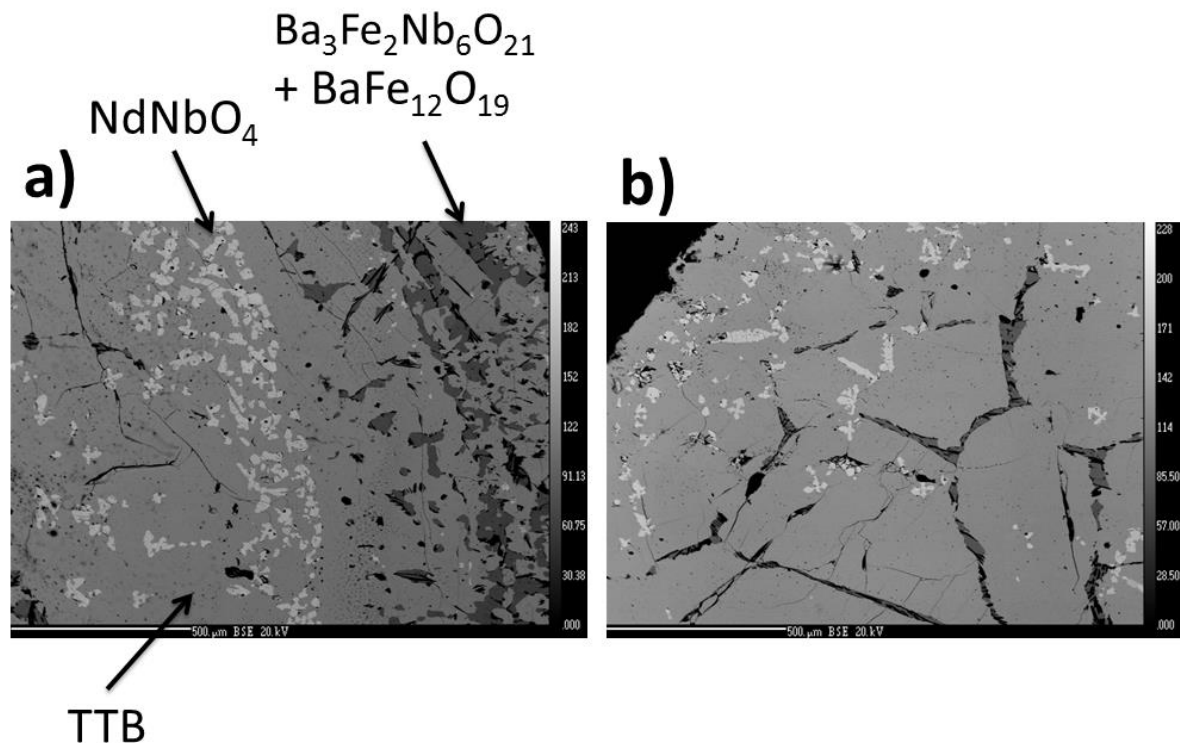


Figure II.37 : Micrographies X en microsonde de Castaing de la croissance Nd2 : a) en début de croissance, b) en début du 3^{ème} tiers de croissance. Les phases secondaires sont indiquées, LaNbO_4 (blanc), $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Nb}_6\text{O}_{21}$ (gris foncé) et $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (noir).

Ces micrographies sont très intéressantes, et confirment certaines de nos assertions issues de la croissance de TTB lanthane. En effet, la fergusonite est bien présente dans le cœur des barreaux en début de croissance, et l'on observe à la périphérie des plaquettes de bronze hexagonal $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Nb}_6\text{O}_{21}$ sur lesquelles sont « posés » des bâtonnets d'hexaferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, le tout entouré de nombreuses fissures. Par la suite, la phase liquide ayant été continuellement réajustée, elle s'est légèrement « stabilisée ». Preuve en est la migration de la fergusonite vers la périphérie où elle coexiste à ce stade avec les deux phases susmentionnées, tout en restant en moindre quantité présente dans le cœur (instabilité oblige). Si l'hexaferrite reste toujours posée sur le bronze hexagonal, ces deux phases semblent s'insérer dans les fissures.

Afin de confirmer cette distribution de phases secondaires, des analyses de coupes transversales en diffraction des rayons X ont été réalisées (Figure II.38).

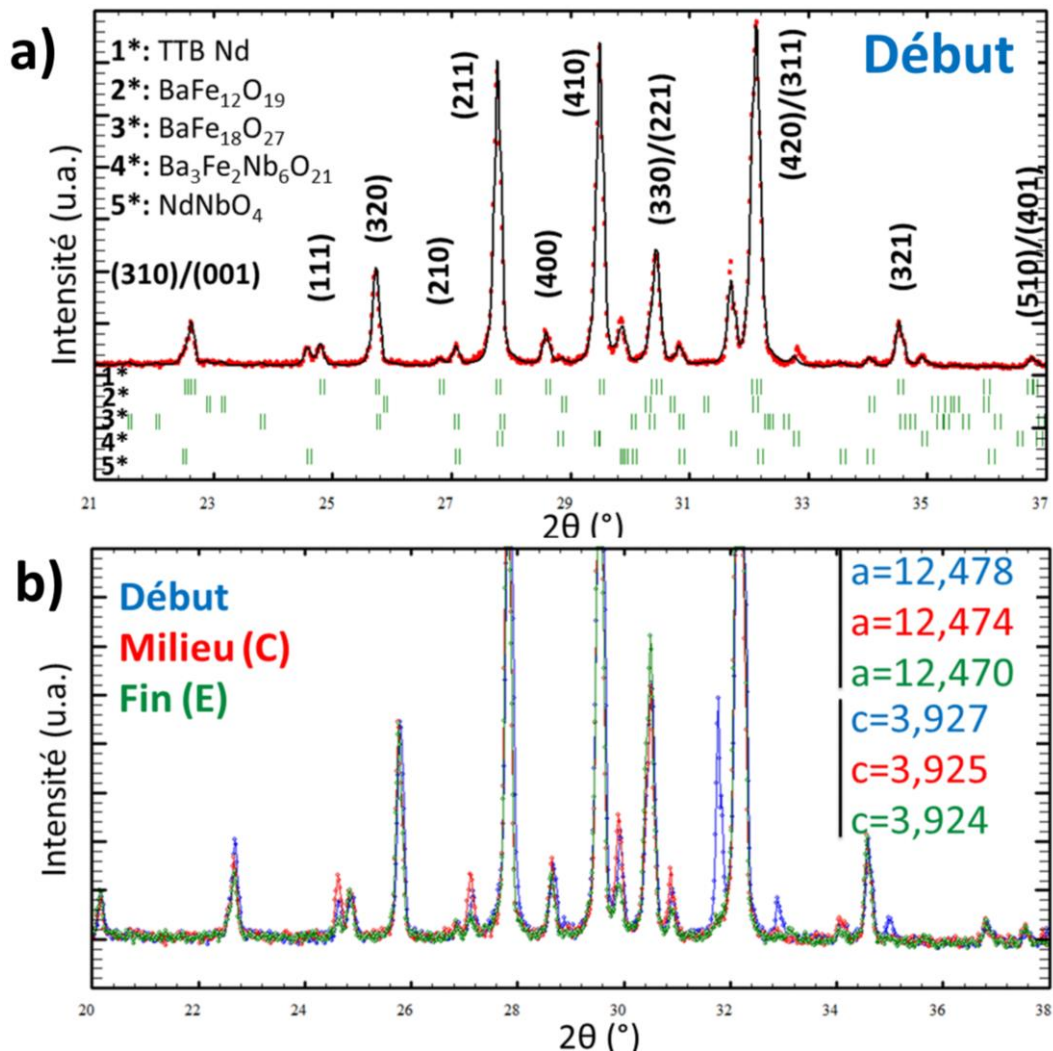


Figure II.38 : a) Diffractogramme des rayons X d'une coupe transversale de Nd2 en début de croissance indexé et paramètres de profils affinés avec plusieurs phases parasites, b) Diffractogrammes des rayons X comparés en début, milieu et fin de croissance de Nd2

La proportion relative de phases secondaires, notamment le bronze hexagonal et l'hexaferrite de baryum, au fur et à mesure de la croissance, est bien confirmée par les diffractogrammes comparatifs du début à la fin de croissance (Figure II.38.b). Cette diminution, ajoutée à la migration de la fergusonite vers la périphérie, peut être corrélée à une stabilisation relative et progressive de la phase liquide, si l'on raisonne par analogie avec l'expérience TTB La3.

Des mesures diélectriques sur des coupes transversales polycristallines et polyphasées de ces massifs solidifiés TTB néodyme ont pu être envisagées. Avant les mesures de propriétés physiques, nous avons vérifié la composition de la phase TTB au cœur et en périphérie (Tableau II.2). En effet, si la discussion sera difficile, du fait de la qualité médiocre de ces coupes transversales, il sera néanmoins intéressant de relier le comportement diélectrique à la teneur en néodyme dans la maille cristalline (et plus précisément dans les sites carrés B).

Début	Ba	Nd	Fe	Nb	O
Cœur	2,02	0,92	0,88	4,12	15
Périphérie	2,11	0,83	0,81	4,17	15
Fin	Ba	Nd	Fe	Nb	O
Cœur	2,09	0,80	0,92	4,13	15
Périphérie	2,12	0,80	0,85	4,17	15

Tableau II.2 : Composition moyenne (3 zones de 10 points) du TTB néodyme au cœur et à la périphérie des coupes solidifiées de Nd2 au début et en fin de croissance calculée par analyses WDS en microsonde de Castaing

Un signe supplémentaire de la stabilisation relative de la phase liquide se trouve dans la composition comparative du TTB néodyme au cœur et en périphérie de massif au fur et à mesure de la croissance: celle-ci est plus homogène en fin de croissance. Deux expériences ont été réalisées au four à image avec la composition TTB Nd. Soulignons d'abord que, contrairement au cas TTB La, les barreaux d'alimentation présentent toujours une deuxième phase de fergusonite, qui se retrouve également dès les premiers stades de la croissance. Alors que dans les premiers stades de croissance, dans la phase TTB La, seules des variations de composition chimique sont mesurables, dans la phase TTB Nd, la fergusonite se forme, ce qui indique une stabilité moindre de cette dernière par rapport à la phase au lanthane. Une interprétation plausible serait que ces phases TTB présentent un domaine de décomposition métastable à haute température, sous la température de fusion, plus large en température dans le cas du composé au Nd.

L'accumulation de baryum et de fer dans la phase fondue provoque l'apparition de bulles, lesquelles provoquent des chutes de zone fondue qui, analysées par MEB/EDX et WDS, confirment la présence de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ en périphérie. D'autre part, la teneur en fergusonite est plus grande, et celle-ci se trouve également dans le cœur.

Le four à image permet d'ajuster, dans une certaine mesure, la vitesse de tirage, de manière à éviter la décomposition métastable de la phase TTB, en fergusonite et en hexaferrite de baryum, et éventuellement la démixtion de la phase TTB au cours du refroidissement. Nous avons donc essayé plusieurs vitesses différentes : 7, 8 puis 8.5 mm/h dans le cas des TTB La ; 7, 9, puis 10 à 15 mm/h dans le cas des TTB Nd, sans qu'aucun effet ne soit mis en évidence sur la nature des phases formées. Enfin, aucune des microstructures observées ne laisse deviner la présence d'un eutectique entre les phases TTB, fergusonite, hexaferrite de baryum et le bronze hexagonal.

Les études précédentes sur monocristaux de TTB néodyme obtenus par méthode des flux (diffraction des rayons X sur monocristal), ont révélé des sites carrés B fortement lacunaires en néodyme [2], et non compensés stériquement par dissolution du baryum, sûrement trop volumineux [3]. Il est intéressant ici d'avoir des polycristaux TTB, certes polyphasés, mais dont la teneur en néodyme est beaucoup plus élevée, donnée particulièrement intéressante en vue de mesures diélectriques. Le refroidissement rapide a donc au moins permis de forcer le néodyme à s'insérer dans la matrice, malgré les croissances très instables.

II.1.9 Conclusions de la croissance cristalline de TTB niobates de terre rare par four à image

Une recherche bibliographique a été conduite, dans le moteur de recherche « SciFinder Scholar », dans les tables de données thermochimiques de Barin & Platzki (1995), de Kubaschewski *et al.* (1991), et dans les « Phase diagrams for ceramists » du NIST (édition 2003). Rien n'est connu des points de fusion dans la série de composés $\text{Ba}_2\text{LnFe}(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{15}$, et aucun diagramme de phase pseudo-quaternaire $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ni aucune de ses sections pseudo-binaires n'ont pu être trouvées, à part certaines portions du système Ba-Fe-O relatives à l'hexaferite de baryum. De plus, il semble bien qu'aucune croissance réussie, par fusion de zone verticale associée au four à image, de cristaux TTB n'avait été publiée à ce jour. Il s'avérait donc indispensable d'explorer le diagramme de phase, dans les conditions de croissance fixées au four à image, c'est-à-dire, entre autres, légèrement hors équilibre, grâce à des caractérisations complémentaires par DRX sur poudres, MEB et analyses EDX, ainsi que par analyse WDS par microsonde de Castaing, réalisées sur des coupes transverses et longitudinales, découpées à des stades successifs de la croissance dans les massifs solidifiés, et polies métallographiquement. En effet, en remontant le chemin de cristallisation primaire, par caractérisation des contenus en phases successifs et leur microstructure spécifique, nous pouvions espérer affiner les paramètres de croissance cristalline (notamment la vitesse de tirage et la pression partielle en oxygène).

La préparation de la croissance, et notamment l'étape de frittage a été optimisée et les conditions optimales de porosité des barreaux d'alimentation déterminées. Bien qu'à ce jour aucune croissance stable n'ait pu être réalisée sur plusieurs centimètres consécutifs, des parties monocristallines ont néanmoins pu être synthétisées dans le cas du TTB lanthane. Ces résultats nous ont permis d'obtenir de nombreuses informations sur la nature de la fusion légèrement hors équilibre, les phases qui se forment par décomposition à haute température, le point de fusion, la tenue mécanique de la zone fondue, le facettage, qui étaient à ce jour inconnues. Nous avons notamment mis en évidence par DSC et par raisonnement de cristallogénèse la fusion non congruente des phases TTB $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$. De plus, en travaillant légèrement en dessous de la température de fusion, nous avons observé une ségrégation du fer et du baryum notamment qui justifie la redéfinition de ce système comme solution solide. La déplétion du niobium a en outre été prouvée et reliée à une augmentation de la température jusqu'à un état stationnaire puis mise au centre des difficultés rencontrées par prépondérance dans le couplage thermo-solutale. Enfin, la présence de lacunes dans la phase liquide, dont la limite de solubilité est encore inconnue, pourrait provoquer par recombinaison la formation de bulles déstabilisant fortement la zone et provoquant sa chute. Ce dernier phénomène a particulièrement été observé dans les essais de croissances de TTB néodyme.

Nous avons en outre réalisé des cristaux de TTB La de taille centimétrique, comme l'atteste la propagation des facettes sur plusieurs centimètres. Néanmoins, la dimension des cristaux doit être augmentée en diamètre et surtout, leur élaboration doit devenir reproductible. Pour cela, il faut s'affranchir des bulles qui provoquent les chutes de zone fondue, et donc optimiser en amont la préparation, la composition du barreau d'alimentation et certainement les paramètres de croissances associés.

II.2 Caractérisations structurales des monocristaux

II.2.1 Etude de la structure moyenne par DRX et diffusion neutronique sur monocristal

Il convient maintenant de s'intéresser à l'étude de la structure cristalline des cristaux issus de la croissance La3, et notamment la partie inférieure B1 de la croissance La3, qui nous l'avons déjà brièvement évoquée, est monocristalline et a été mesurée en diffraction neutronique. La comparaison avec les cristaux obtenus par méthode des flux sera effectuée.

II.2.1.1 Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrements

La section de la partie B de la croissance La3 a pu être mesurée en diffusion neutronique au LLB de Saclay sur le spectromètre 5C2 et s'est révélée purement monocristalline. Les conditions générales d'enregistrements ainsi que les caractéristiques cristallographiques déterminées par affinement de la structure moyenne à l'aide du logiciel ShelXl sont présentées dans le tableau II.3 ci-dessous.

Données cristallographiques	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1081,01
Température (K)	295K
Longueur d'onde	0,83 Å, neutrons "chauds"
Système, groupe d'espace	Quadratique, P4/mbm, Z=2
a (Å)	a=b=12,5831 Å
b (Å)	c=3,9522 Å
V (Å ³)	625,77
Densité calculée (g.cm ⁻³)	5,737
F (000)	286,2
Données collectées	
Diffractomètre Nonius KappaCCD	5C2, monochromateur Cu 220
Stratégie de scan	ω/φ
Domaine angulaire 2 θ (°)	[2,67-42,74]
Indices limites	$-20 < h < 20$; $-14 < k < 14$; $0 < l < 6$
Réflexions mesurées	1816
Réflexions avec $F_0 > 4\zeta(F_0)$	777
Rint	0,0275
Affinement	
Programme d'affinement	SHELXL97
R	0,0682
w _R	0,1677
S	1,127
Coefficient d'extinction	0,077 (1)
Total des réflexions	841
Paramètres affinés	57
ρ_{\min}/ρ_{\max} (e.Å ⁻³)	-3,676/3,167

Tableau II.3 : Conditions d'enregistrements lors des affinements par diffusion neutronique sur le monocristal TTB La3 dénommé B1.

Dans le même temps, une coupe fine du bicristal (pour rappel : succédant au monocristal dans la croissance) de la croissance La3 a été broyée puis observée en microscope optique. Deux types de cristaux ont bien été identifiés, certains plutôt rouges (C1) et d'autres plutôt vert brun (C2) (colorations déjà observées sur des cristaux flux dans la thèse d'E. Castel [4]), et ont tous deux été mesurés en diffraction (RX) sur monocristal, à la température ambiante (Figure II.39).

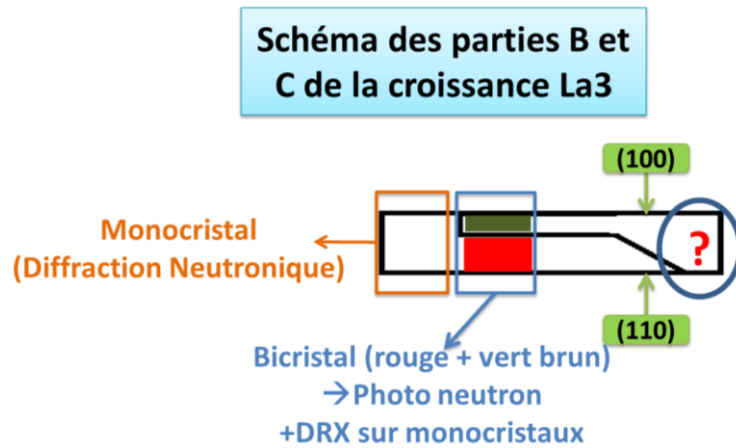


Figure II.39: Schéma récapitulatif des parties B et C de la croissance par fusion de zone en four à image de TTBLa3 avec le bicristal rouge et vert brun indiqué.

A noter que lors de la mise en place de la stratégie d'acquisition nous avons bien observé une modulation sur les deux types de cristaux, mais celle-ci sera présentée et discutée plus loin dans le chapitre. Nous ne présentons ici que l'affinement de la structure moyenne. Les conditions générales d'enregistrements, pour un affinement dans le groupe d'espace $P4/mbm$, ainsi que les caractéristiques cristallographiques déterminées par affinement de la structure moyenne à l'aide du logiciel ShelXl sont présentées dans le tableau II.4 ci-dessous.

	C1 rouge	C2 vert sombre
Données cristallographiques		
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1081,02	1081,01
Température (K)	295K	295K
Longueur d'onde	$\lambda=0,71073 \text{ \AA}$, Mo K α	
Système, groupe d'espace	Quadratique, P4/mbm, Z=2	
a (Å)	12,5196	12,5021
b (Å)	3,9398	3,9333
V (Å ³)	617,53	614,78
Densité calculée (g.cm ⁻³)	5,81	5,84
Coefficient d'absorption (mm-1)	14,44	14,51
F (000)	957,6	957,6
Données collectées		
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD	
Stratégie de scan	ω/φ	
Domaine angulaire 2 θ (°)	[3,24-33,84]	[3,25-33,81]
Indices de limite	[-20<h,l<20 & -6<l<6]	[-19<h,l<19 & -6<l<6]
Réflexions mesurées	10460	9521
Réflexions avec F0 > 4 ζ (F0)	791	722
Rint	0,0291	0,0802
Affinement		
Programme d'affinement	SHELXL97	
R	0,0221	0,0273
wR	0,0504	0,073
S	0,899	1,339
Coefficient d'extinction	0,0107 (1)	0,0148(1)
Total des réflexions	796	735
Paramètres affinés	55	55
ρ_{\min}/ρ_{\max} (e.Å ⁻³)	-1,442/1,293	-1,71/1,875

Tableau II.4 : Conditions d'enregistrement lors des affinements par DRX sur les monocristaux de Ba₂LaFeNb₄O₁₅ à température ambiante.

Nous pouvons d'ores et déjà noter la surestimation classique des paramètres de maille par la diffusion neutronique. La différence notable de volume de maille entre les cristaux C1 et C2 est à relier à la composition, évoquée ci-après. Pour ces résultats DRX, la structure moyenne est très satisfaisante bien que l'on ait clairement détecté une modulation. La valeur relativement élevée du facteur R_{int} pour le cristal C2, compte-tenu du succès de l'affinement, pourrait d'ailleurs être due à la présence d'une modulation.

Les facteurs d'agréments sont très satisfaisants, et les affinements conduisent à des résultats cohérents, et donc une bonne description de la structure moyenne de la charpente TTB dans ces trois cristaux.

II.2.1.2 Composition chimique

L'affinement des taux d'occupations cationiques a été réalisé pour les trois cristaux, permettant une bonne estimation de leur formule chimique (Tableau II.5).

Cristal	Taux d'occupation (%)			
	Ba(1)	La(1)	Fe(1)/Nb(1)	Fe(2)/Nb(2)
B1 (neutrons)	100	97(1)	12(1)/88(1)	20(1)/80(1)
	$\text{Ba}_2\text{La}_{0,97}\text{Fe}_{0,94}\text{Nb}_{4,06}\text{O}_{15}$			
C1(DRX)	100	98(1)	16(1)/84(1)	20(1)/80(1)
	$\text{Ba}_2\text{La}_{0,98}\text{Fe}_{0,96}\text{Nb}_{4,03}\text{O}_{15}$			
C2(DRX)	100	99(1)	24(1)/76(1)	20(1)/80(1)
	$\text{Ba}_2\text{La}_{0,99}\text{Fe}_{1,06}\text{Nb}_{3,94}\text{O}_{15}$			

Tableau II.5 : Taux d'occupation des sites cationiques (%) et formulations chimiques issues des données de la diffraction neutronique sur le cristal B, et de la diffraction des rayons X sur monocristaux C1 et C2.

L'occupation totale du site A par le seul atome de baryum a été vérifiée en affinant le taux d'occupation, qui est resté égal à 100%. Nous avons essayé de décrire le site B avec une occupation mixte lanthane/baryum pour ces trois monocristaux, mais cela ne s'est pas avéré concluant. Enfin le taux de lanthane intégré en site B semble légèrement supérieur à celui des cristaux TTB La obtenus par la méthode des flux ($\text{Taux}_{\text{La}}=96\%$ en méthode des flux).

Un des côtés très positif de la diffusion neutronique ou diffraction des rayons X sur monocristaux est donc aussi de pouvoir affiner les taux d'occupations de manière fiable, ce qui permet d'étudier la distribution Fe/Nb dans les sites octaédriques. Deux sites octaédriques différents coexistent dans la maille TTB, M(1) réguliers et M(2) distordus, et leur occupation préférentielle par le fer ou le niobium pourrait influencer certaines propriétés physiques (notamment diélectriques). On observe cependant une distribution statistique Fe/Nb sur les sites M(2), qui préserve le rapport cationique de 1/4. En revanche, les sites M(1) sont enrichis en niobium dans les cristaux B et C1, mais à l'inverse enrichis en fer au sein du cristal C2. Compte-tenu de la stabilité de la répartition cationique dans les autres sites entre les cristaux C1 et C2, l'enrichissement en fer du cristal C2 devrait être associé à l'accommodation de lacunes d'oxygène.

Enfin, il est bon de noter que l'un des deux cristaux constitutif du bicristal possède peu ou prou la même composition que le monocristal B. Cela soutient l'hypothèse d'une croissance monocristalline (B) sur quelques millimètres puis d'une croissance simultanée (et stable) de deux cristaux bien facettés sur quelques centimètres (B et C). Dans ce contexte, le cristal C1 serait le prolongement du cristal B. Nous n'avons malheureusement pas pu mesurer un extrait de B en DRX, qui a été perdu dans le transport entre deux caractérisations.

II.2.1.3 Positions et déplacements atomiques

L'affinement des positions atomiques a été identique pour les deux mesures en DRX, et seul l'affinement de la coordonnée z de O(2) est spécifique à l'affinement du cristal B en diffusion neutronique. Le déplacement s'avère assez significatif, malgré une erreur importante, et cette description a donc été conservée. Une des particularités des structures TTB est la possibilité de l'atome dans le site pentagonal, vu la taille importante de ce dernier, de se voir donner un degré de liberté supplémentaire par la décorrélation de ses coordonnées x et y , imposée initialement par la symétrie $4g$ de son site. Il se décrit alors en site $8j$. Cet ajustement s'appuie sur les facteurs de déplacements atomiques anisotrope élevés du baryum dans le plan (a, b), qui sont abaissés de dix à quinze pourcent grâce à cette décorrélation. La diminution concomitante des facteurs de déplacement atomiques des oxygènes environnant le site le rend d'autant plus significatif. A noter que cette particularité est largement répertoriée dans la littérature depuis les années 1960 sur les TTB CBN ou SBN, mais aussi sur les cristaux [31, 32] ou céramiques de la famille $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ [3]. De même l'affinement des coordonnées z de O(3) et O(4) nécessite une description en site de multiplicité générale 16l. Le tableau II.6 liste les coordonnées atomiques affinées de la structure TTB dans le groupe d'espace $P4/mbm$ pour les cristaux B, C1 et C2. Ces coordonnées apparaissent remarquablement stables d'un cristal à l'autre.

	Pos	Ba(1) 8j (x, y, 0,5)	M(2) 8i (x, y, 0)	O(2) 4g (16l) (x, 1/2-x, 0 (z))	O(3) 8i (16l) (x, y, 0 (z))	O(4) 8i (16l) (x, y, 0 (z))	O(5) 8j (x, y, 1/2)
B1 (DN)	x	0,3387(2)	0,0748(1)	0,2186(1)	0,1343(2)	0,3430(1)	0,0753(4)
	y	0,1800(2)	0,2143(1)	0,2813(1)	0,0655(2)	0,0069(2)	0,1979(3)
	z	0,5	0	0,0311(44)	0,0473(11)	0,0417(11)	0,5
C1(DRX)	x	0,3385(2)	0,0747(1)	0,2187(3)	0,1340(4)	0,3428(3)	0,0754(6)
	y	0,1798(2)	0,2152(1)	0,2812(3)	0,0657(4)	0,0068(4)	0,1984(5)
	z	0,5	0	0	0,0464(22)	0,0414(21)	0,5
C2(DRX)	x	0,3386(2)	0,0749(1)	0,2184(3)	0,1342(4)	0,3425(4)	0,0773(5)
	y	0,1796(2)	0,2149(1)	0,2815(3)	0,0662(3)	0,0055(4)	0,1989(5)
	z	0,5	0	0	0,0483(11)	0,0441(12)	0,5

Tableau II.6 : Coordonnées atomiques pour les cristaux de TTB niobates de lanthane à température ambiante dans le groupe d'espace P4/mbm. Les coordonnées de plusieurs atomes en position spéciale (donc non affiniées) ne sont pas listées : Ln 2b (0 0 1/2), M(1) 2d (1/2 0 0) et O(1) 2c (1/2 0 1/2).

Aucune différence significative n'est à noter sur le réseau cationique. Il semble que le réseau anionique soit lui aussi peu modifié, à l'exception peut-être des coordonnées y et z de O(4), et x de O(5), dans le cristal C2. Un exemple de la structure affiniée en diffusion neutronique incluant la visualisation des ellipsoïdes de déplacement atomiques est donné par la figure II.40.

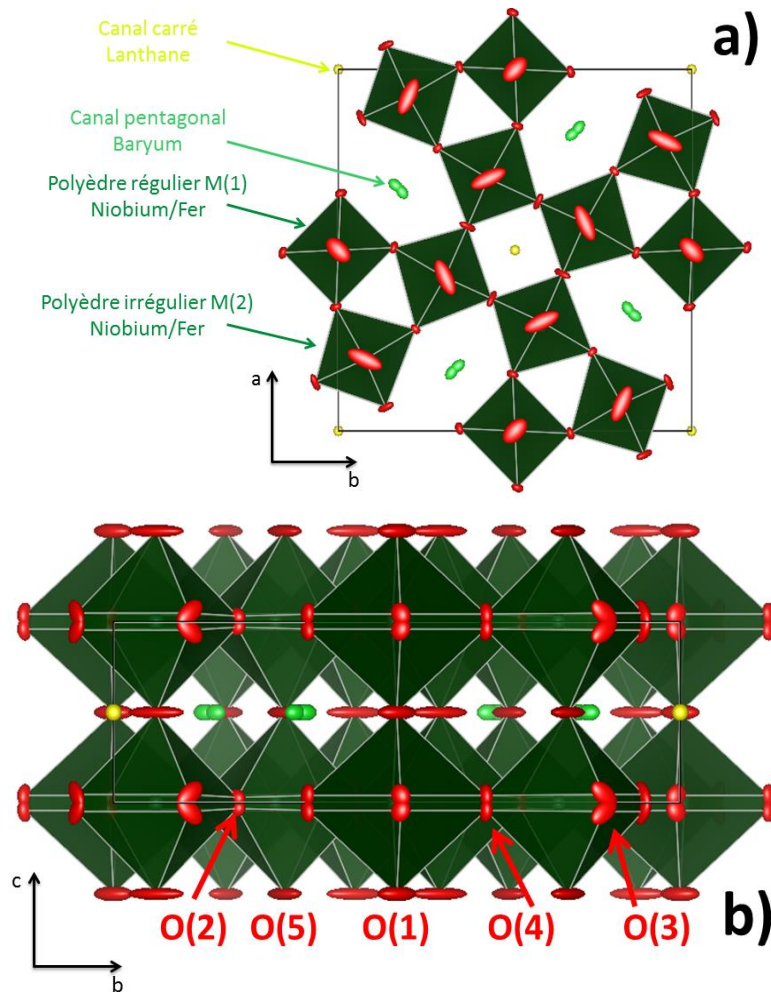


Figure II.40 : Représentation des polyèdres de coordination de $\text{Ba}_2\text{La}_{0.97}\text{Fe}_{0.94}\text{Nb}_{4.06}\text{O}_{15}$ à température ambiante en diffraction neutronique. Projection suivant les directions [001] (a) et [110] (b). Les ellipsoïdes de déplacement atomique sont représentés avec une probabilité de 65% de densité électronique.

Deux familles bien distinctes d'atomes présentant des déplacements fortement anisotropes ressortent :

- Ceux se déplaçant préférentiellement selon l'axe c , *i.e.* les oxygènes équatoriaux O(2), O(3), O(4) et également les cations octaédriques M(1), M(2)
- Ceux s'écartant de leur position d'équilibre dans le plan (ab) *i.e.* les oxygènes apicaux O(1), O(5) et dans une moindre mesure le baryum en site pentagonal A

Ce dernier point va dans le sens communément admis concernant les TTB : la modulation, qu'elle soit commensurable ou pas, affecte principalement les oxygènes O(1) et O(5) mais également l'atome en site pentagonal, ici le baryum. Les oxygènes O(3) sont aussi très affectés, ce qui a également déjà été observé sur des cristaux de TTB niobates de lanthane [3]. On peut également remarquer que les déplacements des cations occupant le site octaédrique M(1) sont supérieurs à ceux associés au site M(2) (Tableau II.7).

B1 (DN)	$U_{11} (\text{\AA}^2)$	$U_{22} (\text{\AA}^2)$	$U_{33} (\text{\AA}^2)$	$U_{23} (\text{\AA}^2)$	$U_{13} (\text{\AA}^2)$	$U_{12} (\text{\AA}^2)$	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Ba	0,017(3)	0,014(3)	0,009(1)	0	0	0,005(3)	0,013(2)
La	0,009(1)	0,009(1)	0,010(1)	0	0	0	0,009(1)
M(1)	0,012(1)	0,012(1)	0,018(1)	0	0	0,002(1)	0,014(1)
M(2)	0,009(1)	0,007(1)	0,009(1)	0	0	0,001(1)	0,008(1)
O(1)	0,053(2)	0,053(2)	0,008(1)	0	0	0,023(3)	0,038(1)
O(2)	0,009(1)	0,009(1)	0,008(6)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	0,009(2)
O(3)	0,022(1)	0,009(1)	0,023(3)	0,006(8)	0,010(1)	0,008(1)	0,018(1)
O(4)	0,007(1)	0,013(1)	0,017(3)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,002(1)	0,013(1)
O(5)	0,104(3)	0,039(1)	0,005(7)	0	0	-0,038(2)	0,050(1)
C1(DRX)	$U_{11} (\text{\AA}^2)$	$U_{22} (\text{\AA}^2)$	$U_{33} (\text{\AA}^2)$	$U_{23} (\text{\AA}^2)$	$U_{13} (\text{\AA}^2)$	$U_{12} (\text{\AA}^2)$	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Ba(1)	0,021(1)	0,014(1)	0,007(1)	0	0	0,007(1)	0,014(1)
La	0,008(2)	0,008(1)	0,007(1)	0	0	0	0,007(1)
M(1)	0,011(1)	0,011(1)	0,016(1)	0	0	0,004(1)	0,013(1)
M(2)	0,007(1)	0,006(1)	0,007(1)	0	0	0,001(1)	0,007(1)
O(1)	0,045(4)	0,045(4)	0,005(4)	0	0	0,015(4)	0,031(2)
O(2)	0,008(1)	0,008(1)	0,020(2)	0	0	-0,004(1)	0,012(1)
O(3)	0,020(1)	0,014(1)	0,018(6)	0,002(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,017(2)
O(4)	0,007(1)	0,013(1)	0,011(5)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,002(1)	0,010(1)
O(5)	0,083(4)	0,034(2)	0,004(1)	0	0	-0,029(3)	0,040(1)
C2(DRX)	$U_{11} (\text{\AA}^2)$	$U_{22} (\text{\AA}^2)$	$U_{33} (\text{\AA}^2)$	$U_{23} (\text{\AA}^2)$	$U_{13} (\text{\AA}^2)$	$U_{12} (\text{\AA}^2)$	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Ba(1)	0,021(1)	0,013(1)	0,008(1)	0	0	0,006(1)	0,014(1)
La	0,008(1)	0,008(1)	0,008(1)	0	0	0	0,008(1)
M(1)	0,009(3)	0,009(1)	0,009(1)	0	0	0,002(2)	0,011(1)
M(2)	0,008(1)	0,006(1)	0,009(1)	0	0	0,001(1)	0,007(1)
O(1)	0,046(6)	0,046(6)	0,008(4)	0	0	0,016(8)	0,033(4)
O(2)	0,005(2)	0,005(2)	0,029(4)	0	0	-0,002(2)	0,013(1)
O(3)	0,017(3)	0,016(3)	0,023(10)	0,006(3)	0,012(4)	0,008(3)	0,019(3)
O(4)	0,007(2)	0,012(2)	0,011(8)	-0,005(3)	-0,001(1)	-0,003(2)	0,010(3)
O(5)	0,085(7)	0,035(4)	0,007(2)	0	0	-0,025(4)	0,042(2)

Tableau II.7 : Paramètres de déplacements anisotropes pour les monocristaux B (DN), C1 et C2 (DRX). Les valeurs importantes et significativement négatives sont en rouge et bleu, respectivement.

Le tableau II.8 ci-dessus illustre également bien les deux types de déplacements atomiques. De plus, il est très intéressant de noter que l'atome O(5) est particulièrement mal décrit par l'affinement de la structure moyenne en P4/mbm ($U_{12} < 0$). Une preuve de plus que cet oxygène joue un rôle important dans la modulation. Afin d'aller plus loin dans la description de la structure, il convient de s'intéresser aux distances interatomiques et aux angles de liaisons dans la structure.

II.2.1.4 Distances de liaisons et angles

Les distances de liaison cations-anions sont reportées dans le tableau II.8 suivant :

	Num.	Mult.	B (DN)	C1(DRX)	C2(DRX)
Ba-O(1)		1	3,042(9)	3,025(1)	3,021(1)
Ba-O(2)	1	1	2,710(14)	2,783(4)	2,782(5)
	2	1	2,883(14)	2,783(4)	2,782(5)
Ba-O(3)	1	1	3,180(9)	3,171(7)	3,161(11)
	2	1	3,404(9)	3,433(7)	3,417(11)
Ba-O(3)'	1	1	3,447(10)	3,391(7)	3,389(11)
	2	1	3,656(10)	3,637(7)	3,630(11)
Ba-O(4)	1	1	2,672(7)	2,662(8)	2,665(11)
	2	1	2,833(7)	2,820(8)	2,821(11)
Ba-O(4)'	1	1	2,905(8)	2,894(8)	2,910(11)
	2	1	3,054(8)	3,040(8)	3,053(11)
Ba-O(5)	1	1	3,113(10)	3,099(7)	3,075(11)
	2	1	3,322(10)	3,302(7)	3,273(11)
Ba-O(5)'	1	1	3,35(12)	3,335(8)	3,351(12)
	2	1	3,668(12)	3,646(8)	3,655(12)
La-O(3)	1	4	2,596(6)	2,586(8)	2,581(11)
	2	4	2,867(6)	2,851(8)	2,856(8)
La-O(5)	1	4	2,665(7)	2,658(5)	2,667(8)
M(1)-O(1)	1	2	1,976(6)	1,970(1)	1,967(1)
M(1)-O(4)	1	4	1,984(5)	1,976(1)	1,978(7)
M(2)-O(2)	1	1	2,000(5)	1,982(2)	1,979(3)
M(2)-O(3)	1	1	2,026(6)	2,021(4)	2,010(7)
	2	1	2,041(6)	2,041(4)	2,042(7)
M(2)-O(4)	1	1	1,925(6)	1,905(4)	1,894(7)
M(2)-O(5)	1	2	1,987(6)	1,981(1)	1,977(1)

Tableau II.8 : Distances cations-oxygènes (Å) dans les cristaux B (DN), C1 et C2 (DRX)

La surestimation des paramètres de maille par DN engendre une surestimation des distances de liaison. De plus le paramètre a est surestimé de 5%, et le paramètre c de 3%, donc on ne peut pas faire une correction approximative. Il est ainsi difficile de comparer diffraction neutronique et diffraction des rayons X.

Si l'on compare simplement les deux mesures de DRX, les distances Ba-O(5) semblent être les seules significativement différentes ($0,02 < \Delta < 0,03 \text{ \AA}$). Cette différence est cohérente avec la variation de la coordonnée x des oxygènes O(5) (C1 : 0,0754(5), C2 : 0,0773(6)). En outre, nous avons déjà confirmé par l'étude des déplacements atomiques anisotropes que ces deux atomes font partie (avec O(1)) des plus affectés par la modulation, à laquelle ces différences pourraient être reliées.

Nous pouvons également nous étonner de l'impact inexistant de la distribution non statistique des atomes de fer/niobium dans la structure, avec un rapport Fe/Nb normalement égal à 1/4, mais qui varie selon les cristaux (Cf. tableau II.5). En effet, les distances interatomiques dans les octaèdres M(1)O₆ et M(2)O₆ n'en semblent en rien affectées. Le premier est très symétrique (mmm) et régulier, et les distances de liaisons entre le cation et ses oxygènes équatoriaux sont quasiment identiques d'un cristal à l'autre. Le second, fortement distordu, possède une liaison M(2)-O(4) particulièrement courte, cohérente avec la littérature [3, 33]. Malgré la faible symétrie (m) de ce site, qui autorise donc des réarrangements, on n'observe pas de variations significatives des distances cation-anion d'un cristal à l'autre (Figures II.41.a et II.41.b).

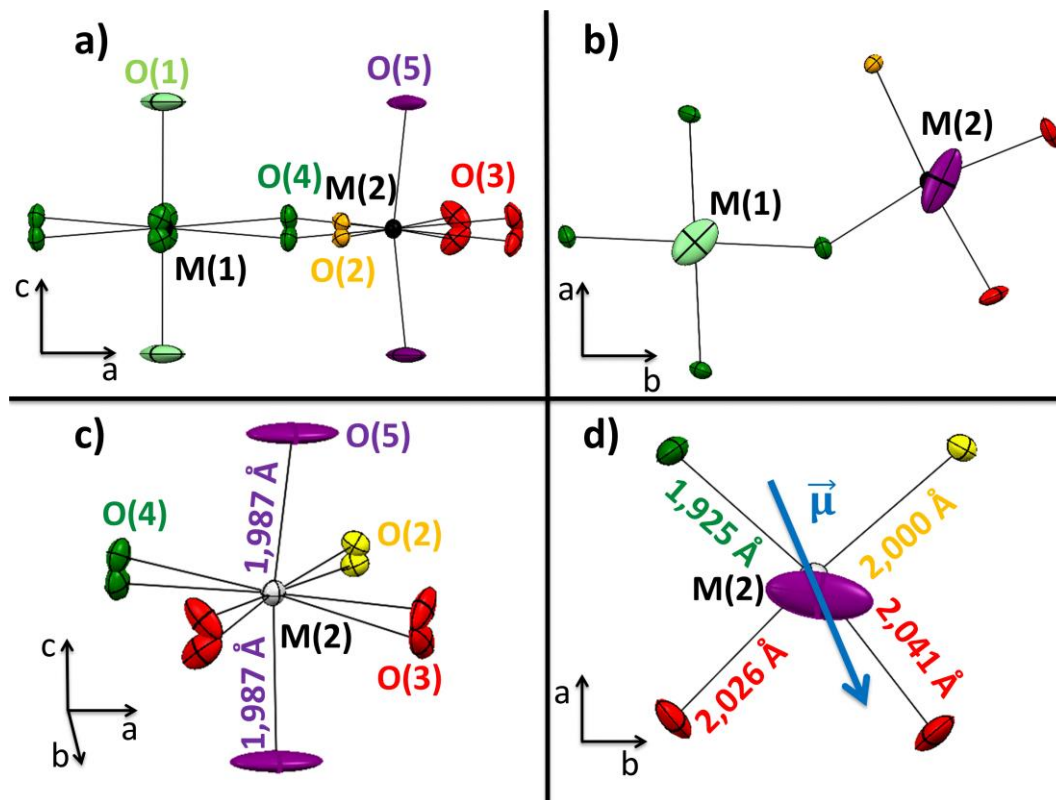


Figure II.41 : Représentations des sites octaédriques M(1) et M(2) selon le plan ac (a) et le plan ab (b) ; Représentations du site M(2) dans les plans ac (c) et ab (d). Données issues de la diffraction neutronique sur le monocristal B.

En revanche, on peut observer sur la figure II.41.c, et cela a déjà été montré sur d'autres cristaux ou solutions solides céramiques TTB [2], que les octaèdres M(2) possèdent un moment dipolaire dans le plan (ab) du fait de la distance M(2)-O(4) significativement faible comparée aux distances M(2)-O(2) et M(2)-O(3).

Une analyse plus fine de la structure peut être menée par l'étude des angles de liaisons principaux (Tableau II.9).

	B1 (DN)	C1(DRX)	C2(DRX)
M(2)-O(5)-M(2)	168,08(21)	167,83(34)	168,24(55)
M(2)-O(3)-M(2)	166,83(20)	166,69(46)	166,61(71)
M(1)-O(4)-M(2)	143,75(15)	143,58(29)	144,29(45)
M(2)-O(2)-M(2)	139,38(23)	139,33(28)	139,79(41)
O(2)-M(2)-O(3)	93,50(12) 92,85(13)	93,04(20)	93,12(31)
O(2)-M(2)-O(4)	97,72(12) 97,12(12)	97,95(19)	97,30(30)
O(3)-M(2)-O(3)	82,67(16) 81,69(15)	82,15(30) 81,21(30)	82,61(47) 81,59(47)
O(3)-M(2)-O(4)	86,81(11) 87,71(11)	86,93(20) 87,81(20)	87,03(32) 88,01(32)

Tableau II.9 : Principaux angles M-O-M et O-M-O (°) dans B (DN), C1 et C2 (DRX).

L'impact important du rayon moyen de l'atome en site carré sur les angles O(3)-M(2)-O(3), déjà démontré [3], est confirmé ici par la stabilité de ceux-ci. De fait, et malgré l'enrichissement en fer du site M(1) dans le cristal C2 (par rapport à C1), aucune variation significative des angles de liaison n'est observée.

En revanche une vraie différence avec les cristaux de TTB lanthane obtenus en flux concerne le site carré, et plus particulièrement l'angle M(2)-O(3)-M(2). Afin de bien le visualiser, le plan carré est représenté suivant deux directions différentes sur la figure II.42 ci-après. Dans les cristaux de la série $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu) obtenus par flux [3], cet angle varie entre 171° (La) et 176° (Eu). Par ailleurs l'évolution de cet angle semble dépendre en premier lieu du taux de lacunes en site carré [3]. Ici, nous avons une valeur constante pour cet angle suivant les cristaux et les méthodes de diffraction, à savoir 167° environ. Cela traduit une contrainte plus élevée sur la structure, pouvant avoir des conséquences en termes de propriétés physiques. Cette différence structurale pourrait être liée à la technique de croissance (four à image vs méthode des flux), qui affecterait la dissolution des lanthanides dans les sites carrés. En effet le taux de lanthane intégré semble légèrement supérieur par fusion de zone ($0,97 < \% \text{La}_{(\text{four à image})} < 0,99$ et $\% \text{La}_{(\text{méthode des flux})} = 0,96$).

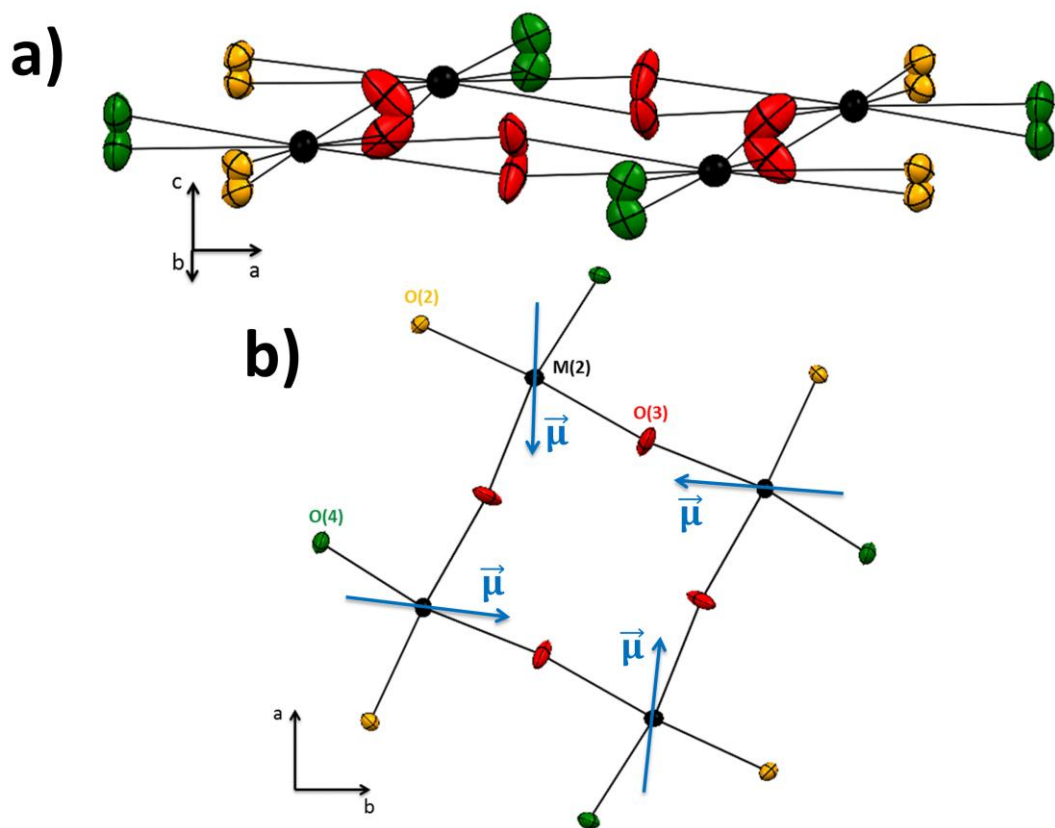


Figure II.42 : a) Projection du site carré et son environnement dans le plan ac légèrement « tilté », b) Projection du site carré dans le plan ab .

Comme on peut le voir sur la figure II.42.b ci-dessus, il y a un arrangement anti-ferroélectrique des moments dipolaires autour des canaux de sections carrées. Ce phénomène a déjà été observé sur de nombreuses solutions solides TTB [2], et pourrait être une des clés de la relation structure-propriétés diélectriques des TTB.

Une dernière analyse, directement reliée aux distances de liaisons interatomiques, pourrait apporter des précisions sur les différences potentielles entre ces trois différentes compositions : les calculs des valences électrostatiques.

II.2.1.5 Calculs de valences électrostatiques

L'examen des environnements par la méthode de calcul des valences électrostatiques a été mené pour ces trois monocristaux. Ce calcul est réalisé selon l'équation II.2 ci-dessous [34] :

$$v_{ij} = \exp[(R_{ij}-d_{ij})/b] \quad (\text{Equation II.2})$$

où b est une constante égale à $0,37\text{\AA}$, d_{ij} les distances entre deux atomes i et j , et R_{ij} les paramètres de valence pour les oxydes.

Néanmoins, un ajustement est nécessaire dans notre cas. En effet, les sites octaédriques présentent une occupation mixte par le fer et le niobium, et cela doit être pris en compte par une valeur pondérée du paramètre de valence R_{ij} pour ces sites. Un exemple est donné ci-dessous pour les données neutrons et les octaèdres M(2).

$$R_{ij}(M(2)) = \%_{\text{occ}}(\text{Nb}) * R_{ij}(\text{Nb}) + \%_{\text{occ}}(\text{Fe}) * R_{ij}(\text{Fe}) = 0,795 * 1,911 + 0,205 * 1,759 = 1,8798$$

(Equation II.3)

Celui-ci est donc ensuite utilisé dans le calcul des contributions de valence du site M(2) avec chacun des oxygènes voisins (par l'équation II.4) puis celles-ci sont sommées pour obtenir la valence effective du site selon l'équation :

$$v(M(2)) = \sum v_{ij}. \quad (\text{Equation II.4})$$

Les résultats sont listés dans le tableau II.10 suivant.

	Coord.	Liaisons	B1 (neutrons)	C1(DRX)	C2(DRX)
v (Ba)	[15]	Ba-O(1) ×1 Ba-O(2) ×2 Ba-O(3) ×2 Ba-O(3') ×2 Ba-O(4) ×2 Ba-O(4)' ×2 Ba-O(5) ×4	2,02	2,07	2,08
v (La)	[12]	La(1)-O(3) ×4 La(1)-O(3') ×4 La(1)-O(5) ×4	2,65 2,91	2,84 2,95	2,78 2,96
v (M(1))	[6]	M(1)-O(1) ×2 M(1)-O(4) ×4	4,71 4.75	4,74 4.68	4,58 4.51
v (M(2))	[6]	M(2)-O(2) ×1 M(2)-O(3) ×1 M(2)-O(3') ×1 M(2)-O(4) ×1 M(2)-O(5) ×2	4,42 4.59	4,55 4.60	4,62 4.59
v (O(1))	[4]	M(1)-O(1) ×2 Ba(1)-O(1) ×2	1,86	1,87	1,83
v (O(2))	[4]	M(2)-O(2) ×2 Ba(1)-O(2) ×1 Ba(1)-O(2)' ×1	1,97	2,05	2,06
v (O(3))	[4]	M(2)-O(3) ×2 La-O(3) ×1 Ba-O(3) ×1	1,90	1,88	1,91
v (O(4))	[4]	M(1)-O(4) ×1 M(2)-O(4) ×1 Ba(1)-O(4) ×1 Ba(1)-O(4)' ×1	2,12	2,01	2,18
v (O(5))	[4]	M(2)-O(5) ×2 La-O(5) ×1 Ba-O(5) ×1	1,77	1,83	1,85

Tableau II.10 : Calculs de valences électrostatiques à partir des données sur monocristaux B1 (DN), C1 et C2 (DRX).

Les valeurs théoriques sont en gras et rouges, et tiennent compte du taux de lacune pour le site B [Thèse Marjorie]. Pour le baryum en site A on attend une valence théorique de 2, étant donné l'occupation pleine. Pour les oxygènes on l'attend divalent.

L'écart à la valence dans les sites carrés, dans le cas de la diffraction neutronique, est dû à la surestimation des liaisons. En effet la valence n'évolue pas linéairement avec la distance de liaison et un allongement de 3 à 5% (correspondant à la surestimation des paramètres de maille) peut justifier un tel résultat. Malheureusement, la comparaison avec les données DRX issues des études précédentes [3] est difficile car la coordonnée z de l'oxygène O(3) n'a pas été « libérée » comme lors de notre étude. Cette décorrélation n'a pas d'effet sur les angles (nous l'avons vérifié) étant donné que ceux-ci sont calculés dans le plan ab , mais elle affecte évidemment les distances et rend difficile la comparaison des valences, conformes à la valeur théorique (3) dans le cas des cristaux "flux". Il fait peu de doute que la valence un peu faible du lanthane en site carré est à rapprocher des angles M(2)-O(3)-M(2) plus faibles de 5° sur nos cristaux "four à image".

Ces calculs confirment également la valence faible des oxygènes apicaux O(1) et O(5) par rapport aux équatoriaux, déjà observée dans les études sur monocristaux TTB obtenus par la méthode des flux [3]. Les valences du baryum et des sites octaédriques sont conformes aux valeurs attendues, confirmant la description satisfaisante de la structure moyenne en P4/mbm et le faible impact de la modulation sur le sous-réseau cationique.

II.2.2 Une structure modulée : diffraction des rayons X sur monocristal et diffraction électronique

II.2.2.1 Mise en évidence de la modulation

Comme nous l'avons précédemment évoqué, l'étape préliminaire à l'enregistrement des données de diffraction sur monocristaux est une recherche automatique de maille. Lors de cette étape pour le monocristal C1, des clichés réalisés dans le plan $(hk0)$ ont révélé la présence de strates de diffraction intermédiaires aux principales, décrites elles par la maille quadratique P4/mbm (Figure II.43).

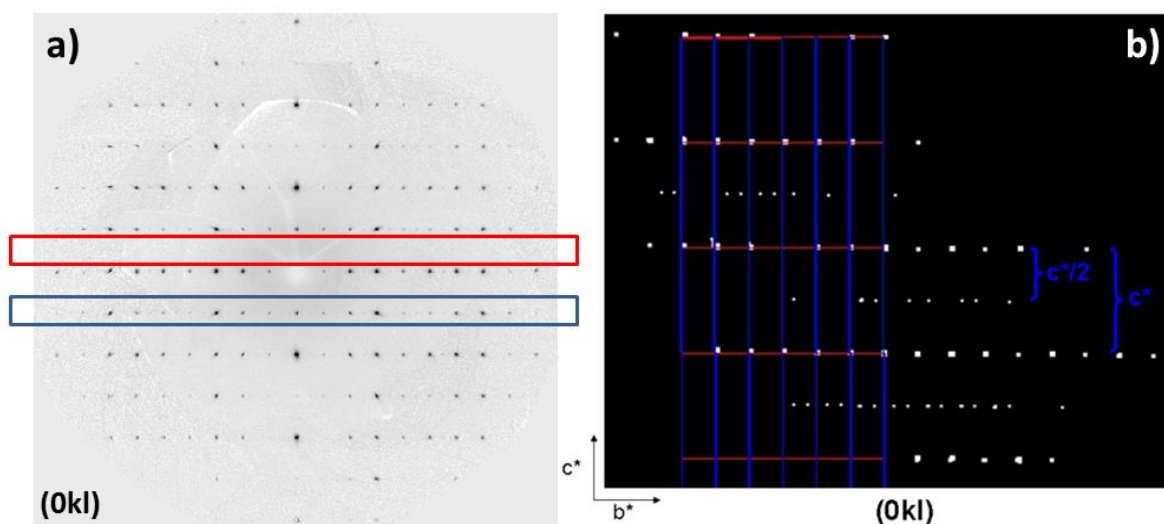


Figure II.43 : a) Cliché de diffraction des rayons X du plan (0kl) du cristal C1, b) Reconstitution partielle de la strate (0kl) mettant en évidence les satellites d'une modulation incommensurable

Ces strates satellites intermédiaires à la côte $\frac{1}{2}$ selon l'axe c^* , indiquent une modulation bidimensionnelle dans le plan (ab) dont le paramètre de modulation est visible sur le cliché de reconstitution partielle du plan (hk0) (Figure II.44).

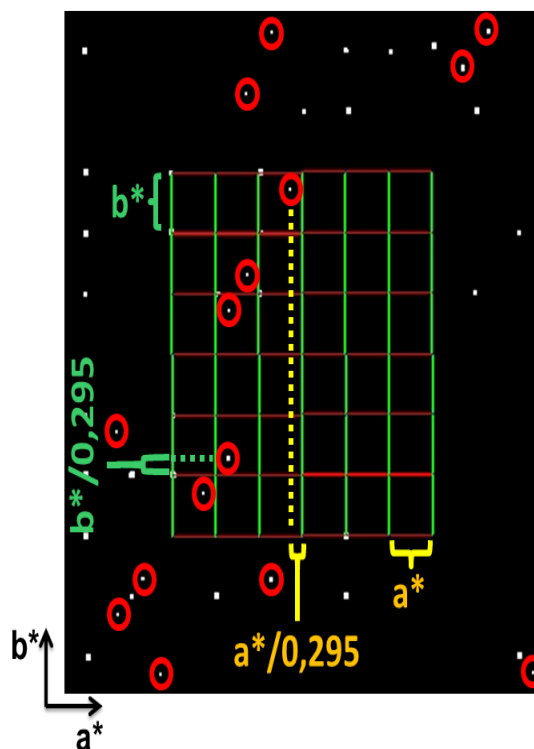


Figure II.44 : Reconstitution partielle de la strate (hk0) du cristal C1 avec indication des paramètres de modulation et des pics satellites, entourés en rouge

L'indexation de ces satellites montre que ces cristaux présentent une structure modulée incommensurable, et que celle-ci est bidimensionnelle de vecteur de modulation $\vec{q1}=(\alpha, \alpha, \frac{1}{2})$ et $\vec{q2}=(\alpha, -\alpha, \frac{1}{2})$. Ce paramètre α , relié à la périodicité de la modulation, est égal à environ 0,29 pour le cristal C1 et 0,250 pour le cristal C2. Dans ce dernier la modulation est, *a priori*, commensurable, ce qui pourra être confirmé par des mesures de diffraction électronique. Dans le cas d'une modulation commensurable, rappelons que la maille peut être alors décrite par une surstructure TTB, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I.

II.2.2.2 Etude plus approfondie de la modulation par diffraction électronique

Afin d'affiner nos connaissances sur la modulation dans ces cristaux TTB lanthane, nous avons mené une étude de diffraction électronique en microscope électronique à transmission (MET) sur le bicristal C1/C2. Pour cela nous avons broyé une portion de celui-ci et avons séparé les cristaux « rougeâtres » des « verts bruns » puis mesuré leur quadraticité ainsi que leur paramètre de modulation et d'incommensurabilité.

- Déroulement des expériences

Une première expérience a été de répandre sur une grille d'observation une suspension du bicristal broyé : nous avons ainsi confirmé la présence de deux types de cristaux, de paramètres α proches de 0,25 et de 0,29. Même si seulement 6 grains monocristallins ont été sondés durant cette expérience, celle-ci est cohérente avec les résultats des analyses précédentes (LAUE, diffractions neutronique et des rayons X sur monocristal), indiquant que l'échantillon est assurément un bicristal.

La seconde et la troisième expérience ont été faites respectivement sur les cristaux bruns et rougeâtres présélectionnés en microscope optique puis broyés et répandus sur des grilles d'observation. On a pu ainsi identifier avec certitude les deux types de modulations déjà observées dans le bicristal lors de la première expérience, et confirmer que les cristaux C1 et C2 ont des paramètres de modulations de respectivement $\alpha \approx 0,29$ et $\alpha \approx 0,25$.

Le déroulement des expériences est le suivant : on cherche à faire apparaître des strates caractéristiques du réseau quadratique, soit les strates $[hk0]_{TTB}$ pour vérifier la quadraticité et d'éventuelles surstructures ou $[h0l]_{TTB}$ afin de mesurer le paramètre de modulations α et d'en déduire le paramètre d'incommensurabilité δ . Pour rappel, le paramètre de modulation α est relié à la périodicité de la modulation alors que le paramètre δ quantifie l'écart à la commensurabilité, où le cas commensurable est $\delta=0$, et sera défini ci-après.

- Calculs de quadraticité

Le cliché de diffraction correspondant à la strate $[hk0]_{TTB}$ des cristaux bruns est présentée dans la figure II.45 ci-dessous.

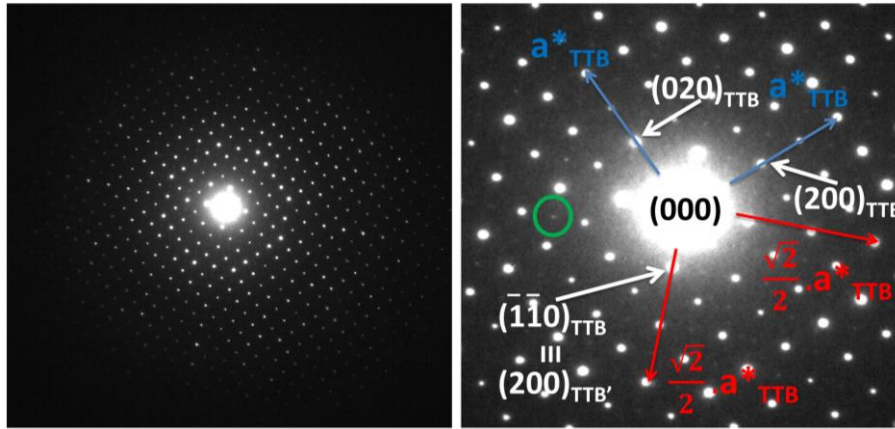


Figure II.45 : Clichés de diffraction électronique (à gauche) et agrandissement (à droite) pour la strate $[hk0]_{TTB}$. les directions cristallographiques sont données pour la maille TTB simple (en bleu, quadratique) et de sa surstructure TTB' (en rouge, quadratique). Quelques indexations dans la maille TTB et TTB' sont données en noir. Un satellite est signalé par un cercle vert.

On peut observer sur la figure II.45 l'apparition de satellites aux coordonnées $(h+1/2 ; h+1/2 ; l)$, preuve d'une surstructure quadratique de paramètres de maille $\sqrt{2}a_{TTB}$; $\sqrt{2}a_{TTB}$; $2c_{TTB}$ largement répertoriée dans la littérature [35, 37] et évoquée dans le chapitre I.

Les écarts à la quadraticité, compris entre 0,7 et 2% et très dépendants de la qualité de l'image (en raison de l'incertitude de la mesure, manuelle) ne permettent pas de conclure à une éventuelle orthorhombicité de la structure, et ce pour les deux types de cristaux.

- Calcul des paramètres de modulation et d'incommensurabilité

Une fois la quadraticité confirmée, nous avons effectué des clichés de diffraction de la strate $[h0l]_{TTB}$ afin d'observer la modulation et d'en calculer les paramètres. A noter que nous n'avons pas pu, pour des raisons expérimentales évidentes (tilt de 90° impossible), effectuer les mesures de quadraticité et de paramètres de modulation sur le même grain monocristallin.

Les deux paramètres ensuite mesurés manuellement sont les paramètres de modulation α , caractéristique de la périodicité de la modulation, et d'écart à la commensurabilité δ . Ce dernier se définit par :

$$\delta = (b - a) / (a + b) \quad (\text{Equation II.5})$$

où a et b sont respectivement la courte et la longue distance séparant les satellites du premier ordre situés dans les plans $(h/2 ; h/2 ; l)$.

Ce paramètre est souvent introduit dans les études structurales des composés de type TTB tels que SBN, SNN et CBN [35].

Les clichés de diffraction de la strate $[h0l]_{\text{TTB}}$ pour les deux types de cristaux sont présentés successivement dans les figures II.46 et II.47.

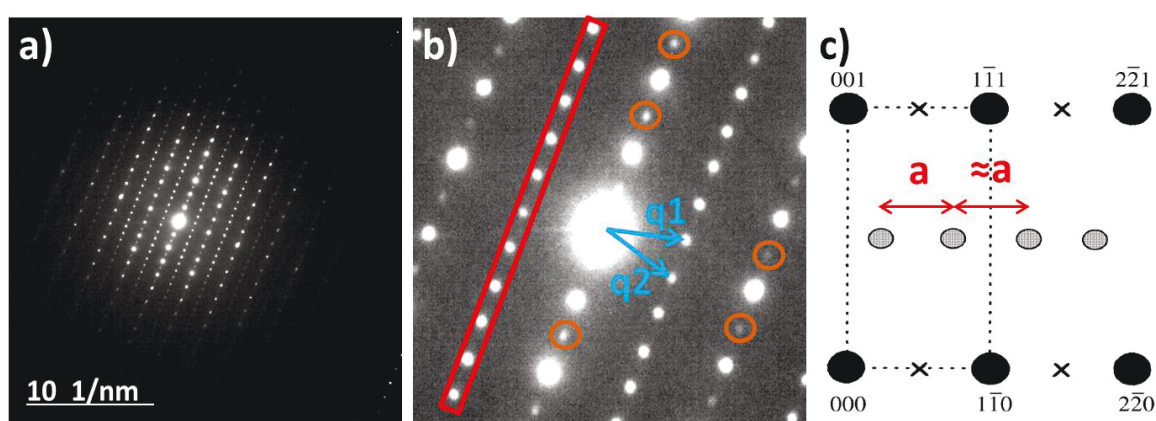


Figure II.46 : Clichés de diffraction électronique des cristaux verts bruns : a) dans le plan $[110]_{\text{TTB}}$; b) agrandissement dans le plan $[110]_{\text{TTB}}$ où les satellites du premier ordre sont signalés en rouge, ceux du second ordre en orange et les vecteurs $(\vec{q}_1; \vec{q}_2)$ de la modulation bidimensionnelle (commensurable) en flèches bleues ; c) schéma explicatif avec indexation du réseau quadratique [37]

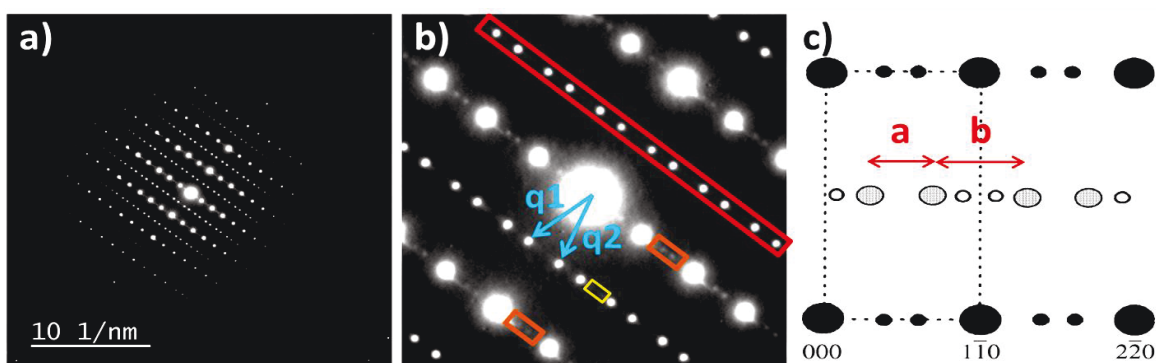


Figure II.47 : Clichés de diffraction électronique des cristaux rouges : a) dans le plan $[110]_{\text{TTB}}$; b) dans le plan $[110]_{\text{TTB}}$ zoomé où les points de diffraction de la modulation du premier ordre sont signalés en rouge, le second ordre en orange, le troisième ordre très faible en jaune et les vecteurs $(\vec{q}_1; \vec{q}_2)$ de la modulation bidimensionnelle (incommensurable) en flèches bleues ; c) schéma explicatif avec indexation du réseau quadratique [37]

Nous avons pu effectuer des mesures de ces paramètres α et δ pour 4 grains monocristallins de chaque type de cristaux (rouges et verts bruns). Dans le cas des paramètres de modulation α on retrouve clairement les résultats (plus précis car calculés numériquement) issus de la diffraction des rayons X sur monocristal, à savoir un cas quasi-commensurable où $\alpha \approx 0,245$ - $0,25$ et un cas incommensurable où $\alpha \approx 0,29$. L'écart à la commensurabilité δ , exprimé en pourcentage, est lui plus distribué pour chaque type de cristaux, mais on distingue toujours bien deux catégories. Les cristaux bruns varient dans l'intervalle $[0,7 \leq \delta \leq 3,5\%]$ quand les rougeâtres sont compris dans l'intervalle $[17,5 \leq \delta \leq 25\%]$.

Si l'on revient aux formulations chimiques des deux cristaux, on peut se rendre compte que leur teneur en lanthane varie légèrement (0,98 pour les cristaux rouges et 0,99 pour les cristaux bruns) tandis que leur répartition fer/niobium dans les octaèdres M(1) varie elle assez significativement (respectivement 16,1/83,9 et 24,3/75,7). Néanmoins, relier directement la composition aux paramètres de modulation ou même à la technique de croissance paraît extrêmement difficile. En effet, comme on l'a déjà évoqué, les exemples des croissances en flux sont assez parlants : quel que soit le lanthanide inséré, quel que soit son taux d'accommodation (et donc de lacunes en site B) et quel que soit la distribution Fe/Nb en sites octaédriques, le paramètre de modulation est identique : 0,29 [3].

En l'état actuel de l'étude, nous pouvons simplement rappeler que cette modulation dans le plan ab semble être intrinsèque à la structure TTB, qu'elle peut être commensurable ou incommensurable (en ce sens un bon exemple a été présenté ici) et qu'elle s'établit afin d'abaisser l'énergie de surface du plan ab. Toute autre affirmation semble soit difficile à démontrer soit souffrir d'un manque de preuves expérimentales, et en particulier d'étude résolue en température (DRX ou DN monocristal, diffraction électronique...).

II.3 Caractérisations physiques

II.3.1 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur deux sections bicristallines des parties B (B3) et C (C3) du barreau solidifié La3 dans un magnétomètre SQUID et sont présentées dans la figure II.48. Les conversions ont été menées à partir de la masse molaire déterminée en diffraction neutronique.

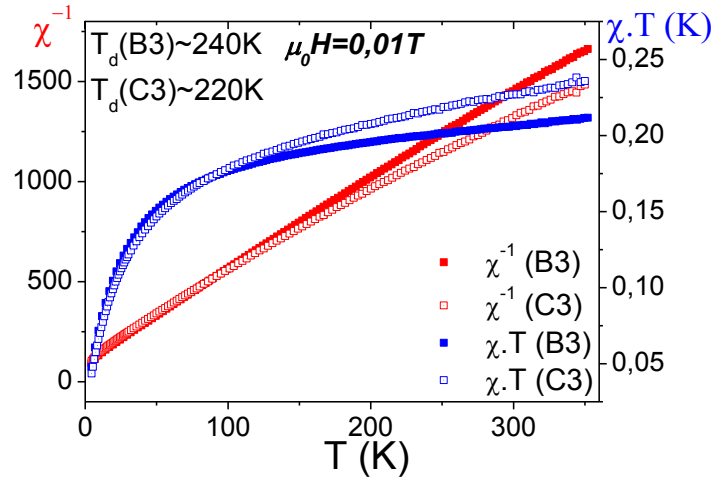


Figure II.48 : Inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi$ et χT en fonction de la température entre 5 et 350K sous champ de 0,01Tesla pour les sections B3 (carrés pleins) et C3 (carrés vides).

La courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique met en évidence un comportement paramagnétique suivant à haute température la loi de Curie-Weiss, ce qui est cohérent avec les études sur cristaux TTB niobates de lanthane par méthode des flux [3]. Cependant ce comportement paramagnétique ne semble être cohérent que sur une gamme assez restreinte en température, puisque la température de déviation a été évaluée à 220-240K environ, selon le cristal. Des ajustements Curie-Weiss ont été réalisés et la température paramagnétique de Curie déterminée à $\Theta_p(B3) = -43K$ et $\Theta_p(C3) = -74K$ environ, ce qui suggère des interactions antiferromagnétiques entre les ions paramagnétiques Fe^{3+} . De plus, la constante de Curie est respectivement de 0,236K et 0,283K. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus sur cristaux "flux", où le couple température de Curie/ constante de Curie est $\Theta_p = -17,4K/C = 0,192K$. On peut observer néanmoins que les interactions antiferromagnétiques sont plus fortes dans les cristaux "four à image", avec des températures de Curie bien inférieures.

En outre, pousser plus loin l'analyse suppose de connaître exactement le taux de fer dans la structure de ces sections, ce qui est impossible étant donné que nous avons deux bicristaux. A noter tout de même que l'hypothèse du remplacement progressif d'un cristal par l'autre (aux taux de fer différents, Cf. étude structurale) est appuyé par ces deux signatures magnétiques bien différentes.

II.3.2 Mesures diélectriques

Ayant obtenu des cristaux suffisamment volumineux, nous avons entrepris des mesures diélectriques sur les monocristaux de TTB issus des croissances La3 et La9, ainsi que sur les sections de croissance polycristallines et polyphasées de TTB néodyme.

Les TTB niobates de lanthane présentent un comportement relaxeur avec une transition usuellement située entre 60K et 110K selon les méthodes de mise en forme (cristaux et céramiques). L'utilisation d'un système réfrigérant à l'hélium liquide est donc une nécessité. Dans ce cadre, les mesures diélectriques ont été possibles grâce à un PPMS (Physical Properties Measurement System, Quantum Design).

II.3.2.1 Des cristaux lacunaires en oxygène : importance du recuit

Les études précédentes sur les cristaux de TTB obtenus par méthode des flux [3] ont montré que les cristaux sont lacunaires en oxygène à l'issue de la croissance. Il est nécessaire, afin d'éviter la prépondérance de la conduction électronique sur la réponse diélectrique, d'effectuer des recuits oxydants sous flux d'O₂ en four tubulaire [38]. Un exemple comparatif dans le cas de La₃B est présenté ci-dessous, sans recuit, puis 10h et 100h de recuit (Figure II.49).

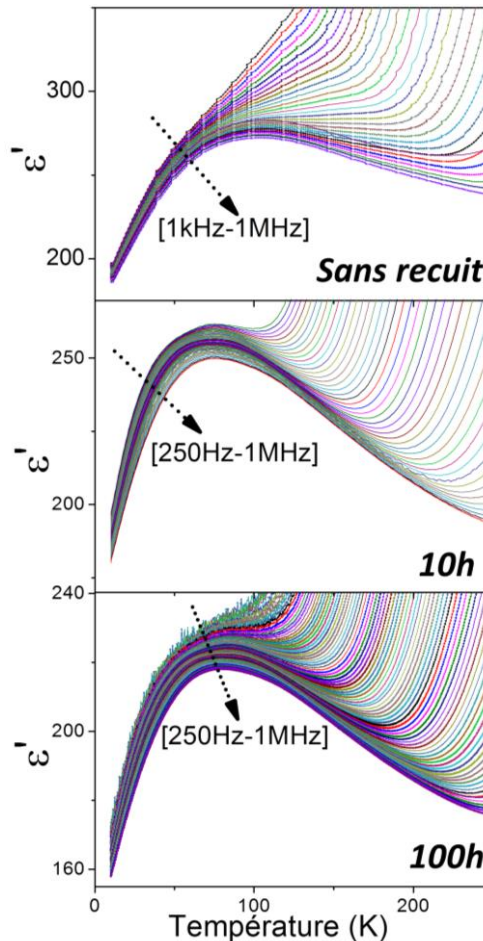


Figure II.49 : Partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction du temps de recuit sur bicristal La₃B.

Un premier recuit de 10h sous flux d'O₂ à 900°C améliore considérablement la mesure, par limitation classique des pertes sous champ alternatif AC liées à un mélange de conduction électronique et ionique [39]. Néanmoins, il est surprenant d'observer qu'un autre recuit de 100h engendre une nouvelle dispersion mais aussi une diminution de la permittivité, ce qui infirme l'hypothèse de la conduction. Ces mesures ayant été réalisées sur un bicristal, il est possible que le recuit de 10h n'ait permis que de combler les lacunes d'oxygène en surface, quand le recuit de 100h est plus pénétrant et en conséquence affecte la réponse diélectrique intrinsèque du cristal.

En tout état de cause, la croissance en four à image sous haute pression partielle d'O₂, donc sous une atmosphère largement oxydante, ne devrait pas favoriser *a priori* la formation de lacunes d'oxygènes [7]. De plus nous avons également utilisé des vitesses de tirages assez élevées qui devraient favoriser la formation d'un cristal stœchiométrique en oxygène [21].

Nous avons décidé à partir de ces résultats de réaliser un recuit similaire pour tous les cristaux, poly ou monocristallins de 10h à 900°C sous flux de dioxygène.

II.3.3 Mesures diélectriques sur cristaux lanthane

Ces mesures diélectriques sur cristaux de TTB lanthane sont divisées en deux parties : une première sur des sections de croissance bicristallines (La3) et une seconde sur cristaux découpés et orientés par la méthode de Laue en retour (La9). Les résultats obtenus seront ensuite comparés et discutés.

II.3.3.1 Sur section de croissance

Deux sections de croissances bicristallines dans les parties B et C du barreau solidifié La3 ont été découpées lentement en scie à fil afin de ne pas exacerber les fissures, pouvant provoquer à terme une conduction rédhibitoire. Nous avons ensuite déposé deux électrodes d'or de part et d'autres de la section dans un métalliseur et mesuré les deux sections sur une gamme [5K-350K] en refroidissement et réchauffement (Figure II.50). La mesure se fait donc dans la direction de croissance.

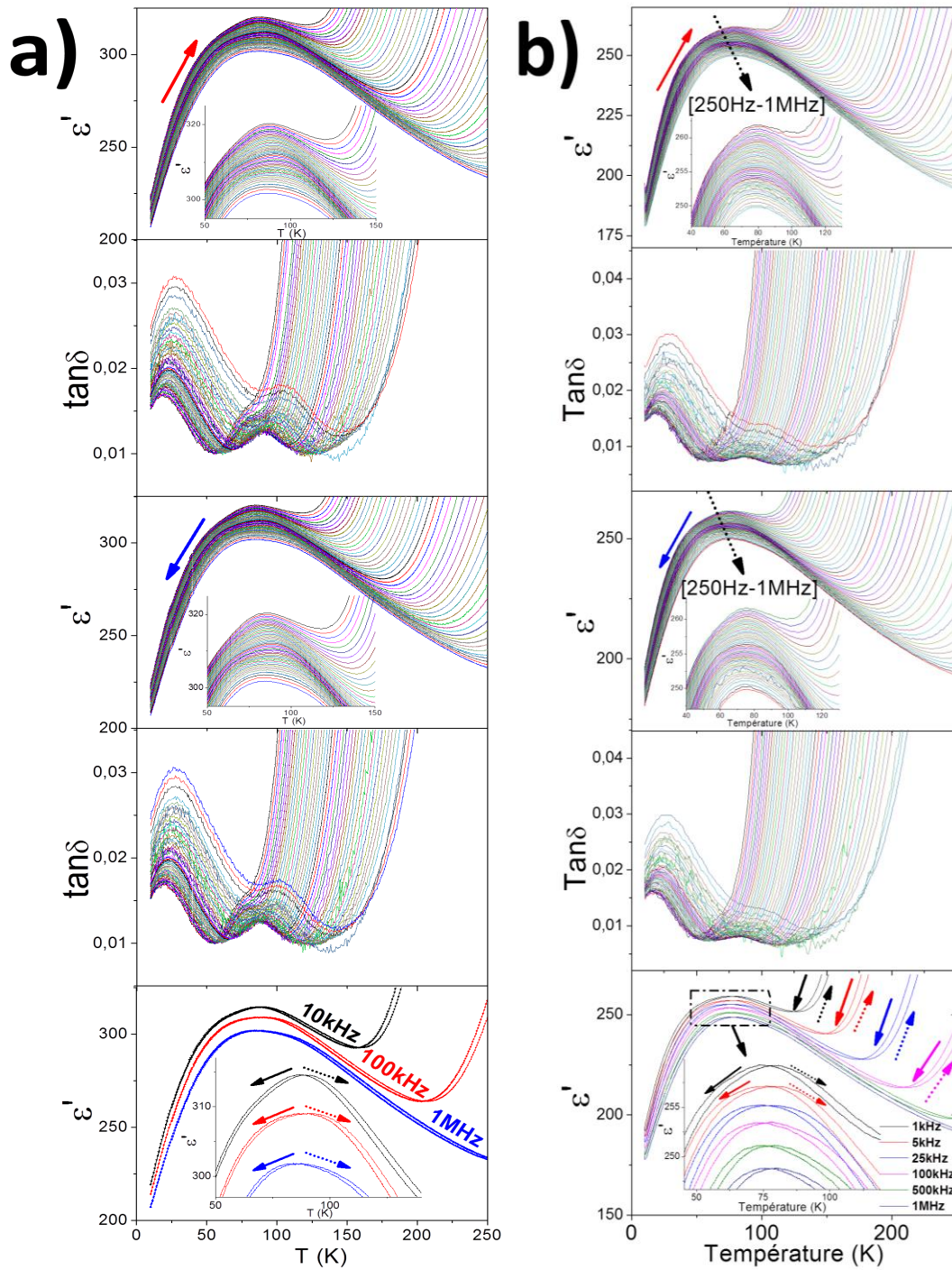


Figure II.50 : Variation en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en réchauffement et refroidissement de : a) La3B et b) La3C après un recuit de 10h00 à 900°C sous O₂. *Le cinquième diagramme est une comparaison de la permittivité réelle en réchauffement et en refroidissement prouvant l'absence d'hystérèse thermique de l'anomalie.*

L'observation de la permittivité réelle des deux sections semble indiquer une unique transition relaxeur, observation cependant contredite par l'examen des pertes. Celles-ci indiquent deux transitions successives : une première dont la température des maxima dépend de la fréquence, et une seconde dont la nature, dispersée ou non, est difficile à évaluer en raison de l'apparition de la conduction. La lecture plus fine des diagrammes de permittivité réelle montre bien la présence d'une deuxième anomalie très proche de la première. De plus, leur proximité provoque un effet de dispersion contraire à une transition relaxeur-paraélectrique : les maxima des hautes fréquences se situent à plus basse température que ceux des basses fréquences (Figure II.51).

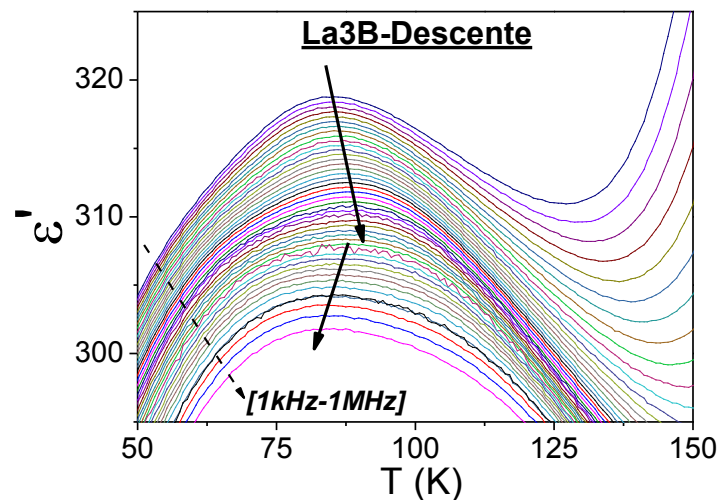


Figure II.51 : Variation en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique de l'échantillon La3B

Ce deuxième maximum est une nouveauté, il n'a jamais été observé que ce soit sur les céramiques ou cristaux (mesurés selon l'axe [001]) de TTB lanthane auparavant. Difficile cependant de faire plus de commentaires, car la conduction empêche toute discussion sur le caractère dépendant ou non de la fréquence de cette anomalie. De plus le fait que l'on mesure des bicristaux de compositions proches mais différentes suggère la possibilité de deux réponses distinctes. Il faudrait pour cela séparer les cristaux, les orienter, puis les mesurer à nouveau. Enfin, vu ce profil particulier de transition et sa faible amplitude, aucun ajustement Vogel-Fulcher (caractérisant la transition relaxeur) ou Curie-Weiss n'a pu être effectué.

II.3.3.2 Sur cristal orienté

- Découpe des cristaux en scie à fil

La section de croissance monocristalline La9 présentée dans la partie II.1.5.2 n'a pas montré de gradient de composition entre ses deux extrémités, et elle est ainsi supposée homogène. Elle a été découpée en trois monocristaux rectangulaires en utilisant la méthode de

Laue et la scie à fil et où le rapport S/e a été maximisé dans les limites du possible. La nomenclature de ces trois cristaux est la suivante :

- La9B1D (Début du cristal) avec deux faces parallèles orientées dans la direction $[100]$
- La9B1M (Milieu du cristal) avec deux faces parallèles orientées dans la direction de modulation $[110]$ en parallèle, direction caractéristique de la modulation (que l'on ne sait malheureusement pas commensurable ou incommensurable ici)

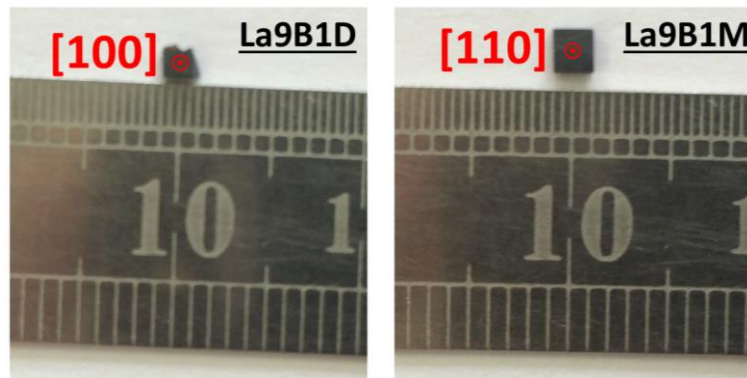


Figure II.52 : Monocristaux La9B1D et La9B1M respectivement orientés selon les plans $[100]$ et $[110]$.

Nous n'avons malheureusement pas pu orienter et donc mesurer un monocristal selon la direction $[001]$, selon laquelle s'établit usuellement la ferroélectricité. Néanmoins, la mesure selon le plan de modulation sera intéressante à observer.

- Résultat préliminaire

Avant la présentation des mesures diélectriques sur ces cristaux orientés, rappelons tout de même que ceux-ci sont issus d'un barreau d'alimentation de composition ajustée $\text{Ba}_{2,1}\text{La}_{0,9}\text{Fe}_{0,95}\text{Nb}_{4,05}\text{O}_{15}$ ($x=0,9$). Par souci de cohérence, nous avons également mesuré l'évolution en température des propriétés diélectriques de cette composition sous forme céramique (plus précisément une section transversale d'un barreau d'alimentation céramique fritté de cette composition). De même nous avons également mesuré une section d'un barreau céramique fritté $\text{Ba}_{2,05}\text{La}_{0,95}\text{Fe}_{0,975}\text{Nb}_{4,025}\text{O}_{15}$ ($x=0,95$). Les deux mesures sont disponibles dans la figure II.53 ci-dessous.

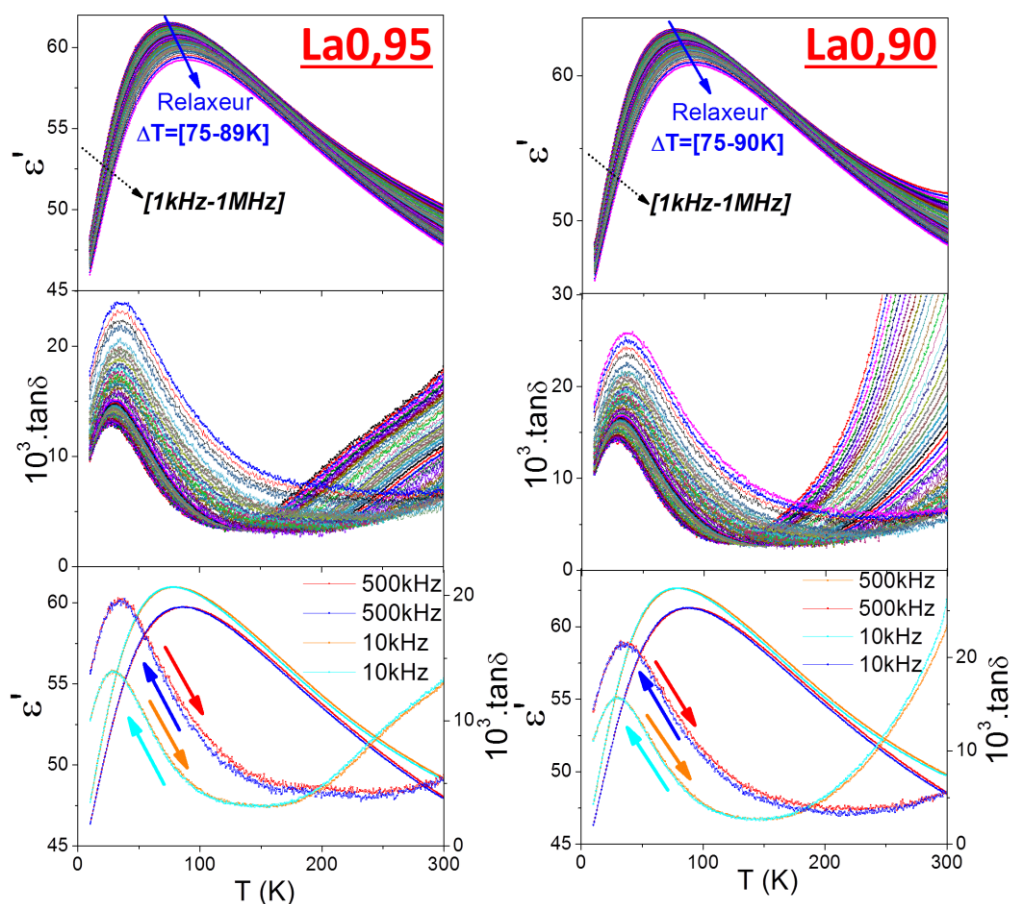


Figure II.53 : Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique, des pertes diélectriques et comparaison réchauffement/refroidissement de la solution solide céramique $\text{Ba}_{6-2x}\text{La}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ($x=0,95$ et $0,90$).

Les valeurs de permittivité de ces céramiques de compositions ajustées sont similaires à celles obtenus sur les céramiques de TTB La de formulation titre $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$. Ces valeurs, autour de 60-70, sont très loin des valeurs observées sur cristaux, que ce soit par la méthode des flux ($\epsilon'_{\text{MAX}}=260-270$) ou four à image ($\epsilon'_{\text{MAX}}=260-310$).

La double substitution du lanthane par le baryum et du fer par l'ion ferroélectrique de niobium n'a aucun effet, ni sur les températures de transitions, ni sur l'amplitude en partie réelle de la permittivité diélectrique, ni sur la dispersivité en fréquence de la transition. Il faut rappeler que le processus de croissance peut influencer la composition et la réponse diélectrique de ces compositions, bien que cette comparaison montre la sensibilité limitée de ce système à ce paramètre. Il convient maintenant de présenter les mesures sur cristaux orientés La9B1F et La9B1M.

- Mesures sur cristaux orientés :

Au préalable rappelons également la formulation de ces monocristaux orientés déterminée par microsonde de Castaing : $\text{Ba}_{2,05}\text{La}_{0,95}\text{Fe}_{1,01}\text{Nb}_{3,97}\text{O}_{15}$. Les mesures diélectriques sur cristaux orientés dans les directions [100] et [110] sont présentées ci-dessous sur la figure II.54.

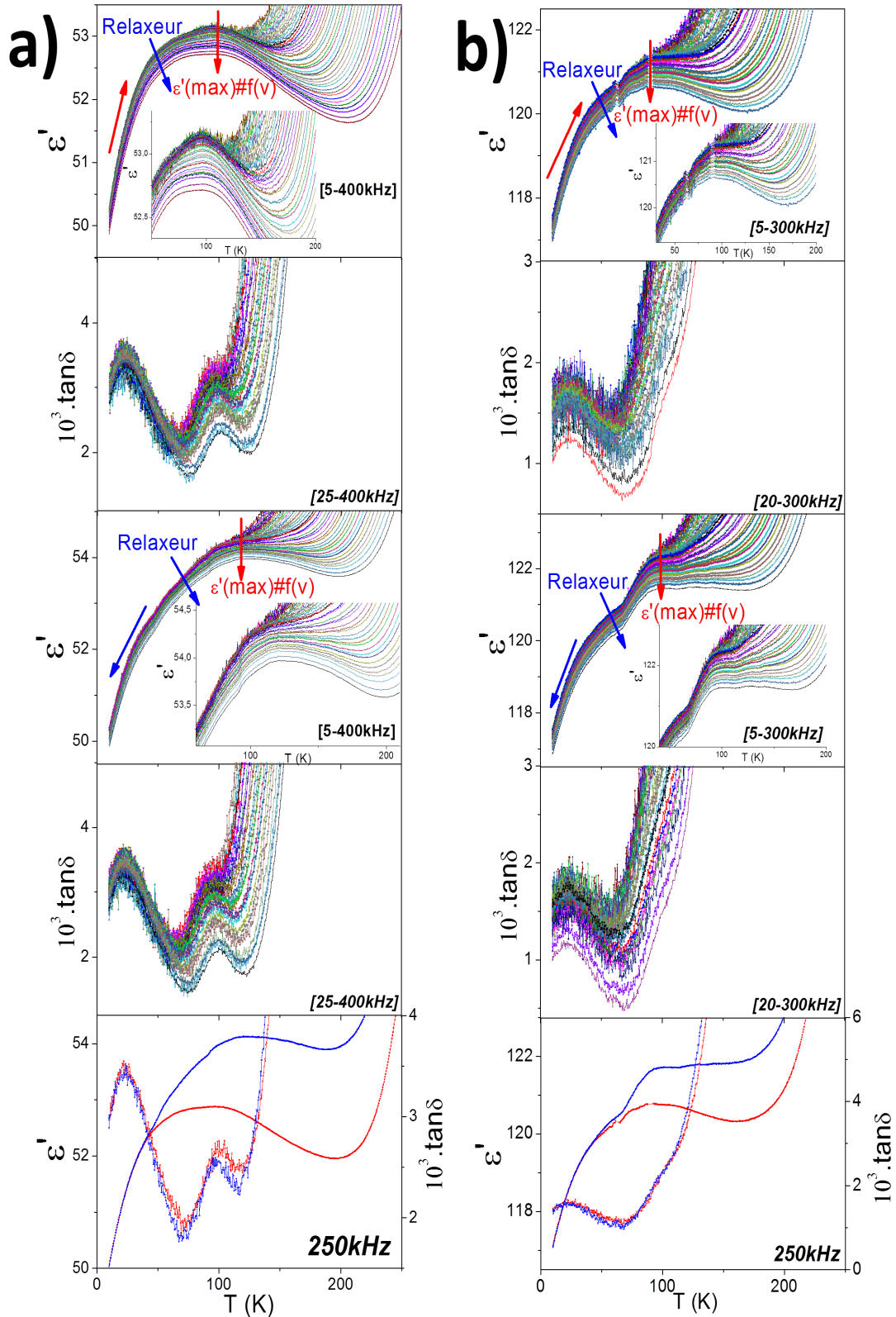


Figure II.54 : Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques sur des cristaux TTB niobates de terre rare de composition $\text{Ba}_{2,05}\text{La}_{0,95}\text{Fe}_{1,01}\text{Nb}_{3,97}\text{O}_{15}$ orientés dans la direction : a) [100] et b) [110]. *Le cinquième diagramme est une comparaison entre le refroidissement (bleu) et le réchauffement (rouge).*

La présence de la deuxième anomalie, visible sur les pertes, mais cette fois-ci visible également sur la partie réelle de la permittivité diélectrique est confirmée. Elle est proche de la première ($\Delta T(\epsilon'_{\text{MAX}}) < 30\text{K}$) et sa dispersion ou non en fréquence est malheureusement difficile à évaluer en raison de la conduction. Néanmoins, il est probable que les maxima de la seconde anomalie soient indépendants de la fréquence. Cette anomalie est détectée sur les deux types de cristaux, et dans les deux cas présente une amplitude très faible en comparaison à la première.

De même on note ce qui s'apparente à une hystérèse thermique de la partie réelle sur les deux mesures. Néanmoins, si on regarde le tracé comparé refroidissement-réchauffement sur toute la gamme de température, on note que cet écart n'évolue pas et reste constant tout au long de la mesure, laissant penser à des défauts piégés pendant le refroidissement (Figure II.55), éventuellement aux interfaces.

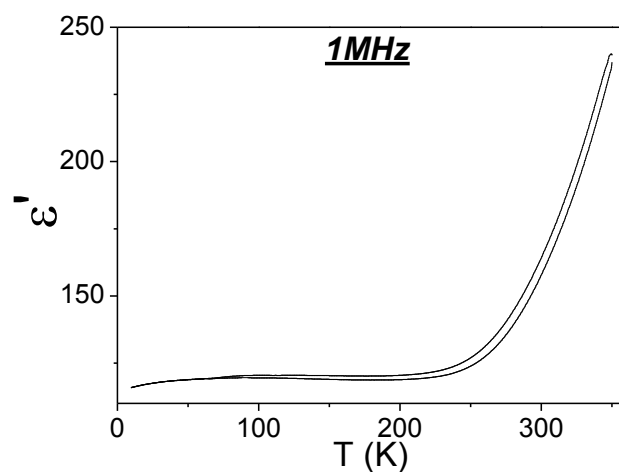


Figure II.55 : Dépendance en température de la partie réelle de la constante diélectrique du monocristal La9BM orienté selon la direction [110].

Par ailleurs la partie imaginaire de la permittivité n'est pas affectée par le sens de la rampe thermique, les courbes se superposant parfaitement. Une légère hystérèse associée à la seconde anomalie diélectrique est aussi visible sur les pertes dans la mesure dans la direction [100] (a). Cette hystérèse s'étend cependant sur un domaine beaucoup plus restreint en température, et il n'est pas exclu que ce décalage ($\Delta\epsilon < 2$) soit en outre due à la thermalisation de l'échantillon.

Ces mesures révèlent finalement un autre élément spectaculaire : la partie réelle de la permittivité voit sa valeur doubler entre une mesure selon la direction [100] et une mesure selon la direction [110]. C'est une évolution très surprenante puisqu'il s'agit de deux directions appartenant au plan (a,b), et on pourrait s'attendre à une réponse diélectrique sinon identique, au moins très semblable. Il faut rappeler que c'est selon la direction [110] que s'établit la modulation incommensurable dans ces cristaux, et cette observation semblerait montrer que la modulation joue un rôle primordial dans les propriétés diélectriques de ces TTB.

II.3.3.3 Une structure intrinsèquement ferroélectrique ?

La deuxième transition découverte précédemment est visible sur les 4 mesures diélectriques, sur différentes compositions, différentes orientations dont la seule vraie différence est l'amplitude de celle-ci et son recouvrement ou non par la transition relaxeur précédente. Il n'y a donc ni effet de taille, ni effet de la composition moyenne. De plus, cette observation n'a jamais été faite sur des cristaux obtenus en méthode des flux (Figure II.56) ou sur céramiques sur ces systèmes TTB niobates de terres rares.

Attardons-nous simplement sur la comparaison des deux types de cristaux, en four à image et en méthode des flux.

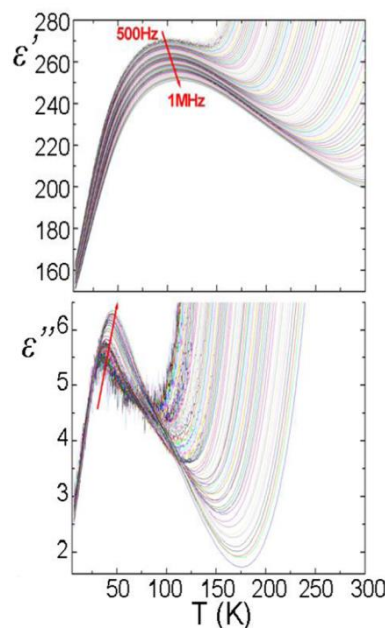


Figure II.56 : Dépendance en température des permittivité réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique d'un cristal de TTB lanthane obtenus par la méthode des flux et de formulation exacte déterminée par DRX sur monocristal $\text{Ba}_2\text{La}_{0,96}\text{Fe}_{0,94}\text{Nb}_{4,06}\text{O}_{15}$ [3]

Si l'on part du principe que la deuxième anomalie observée seulement sur les cristaux de four à image est ferroélectrique, hypothèse *a priori* soutenue par l'observation d'une petite hystérèse thermique, cela voudrait dire que l'on a favorisé, d'une manière ou d'une autre, un ordre à longue distance. Par analogie avec les PMN, cela voudrait dire que la méthode des flux favorise des changements de compositions locaux et le four à image conserve une grande continuité cristallographique induisant un ordre à longue distance. Néanmoins, cette hypothèse semble peu probable, étant donné les conditions assez violentes de la croissance par fusion de zone qui auraient plutôt tendance à favoriser le désordre, là où les céramiques et cristaux obtenus en méthode des flux le limite et en atténue l'influence. Une considération générale mais encore hypothétique (à confirmer sur d'autres cristaux issus du four à image) : la ferroélectricité est intrinsèque à la structure TTB de composition $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, mais différents paramètres cristallographiques (qui peuvent être locaux) peuvent la supprimer.

II.3.4 Mesures diélectriques sur polycristaux de TTB néodyme en four à image

Avant de conclure ce chapitre sur la croissance cristalline de TTB niobates de terre rare, évoquons rapidement les mesures diélectriques effectuées sur des coupes transversales polyphasées et polycristallines des barreaux solidifiés de croissance TTB néodyme. Rappelons ce qui a été brièvement évoqué dans l'introduction de ce chapitre, à savoir que la composition et plus précisément le rayon moyen des atomes dissous en site carré B semble agir comme instigateur ou supprimeur de ferroélectricité dans le système $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$. Ainsi, les cristaux obtenus en méthode des flux, fortement lacunaires en néodyme, ne sont que de purs relaxeurs autour de 200K [3]. L'idée des mesures sur ces barreaux polycristallins est de confirmer cette observation, qui sera ensuite mieux étudiée dans le cadre du chapitre III.

Des coupes transversales en début et fin de croissance ont tout d'abord été analysées en composition chimique par WDS. Les formules correspondantes aux barreaux solidifiés de la croissance Nd2 sont disponibles dans le tableau II.2. Nous avons effectué un recuit de 10h00 par échantillon afin de limiter la conduction, dans la mesure du possible. L'évolution en température des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique est présentée sur la figure II.57 ci-dessous.

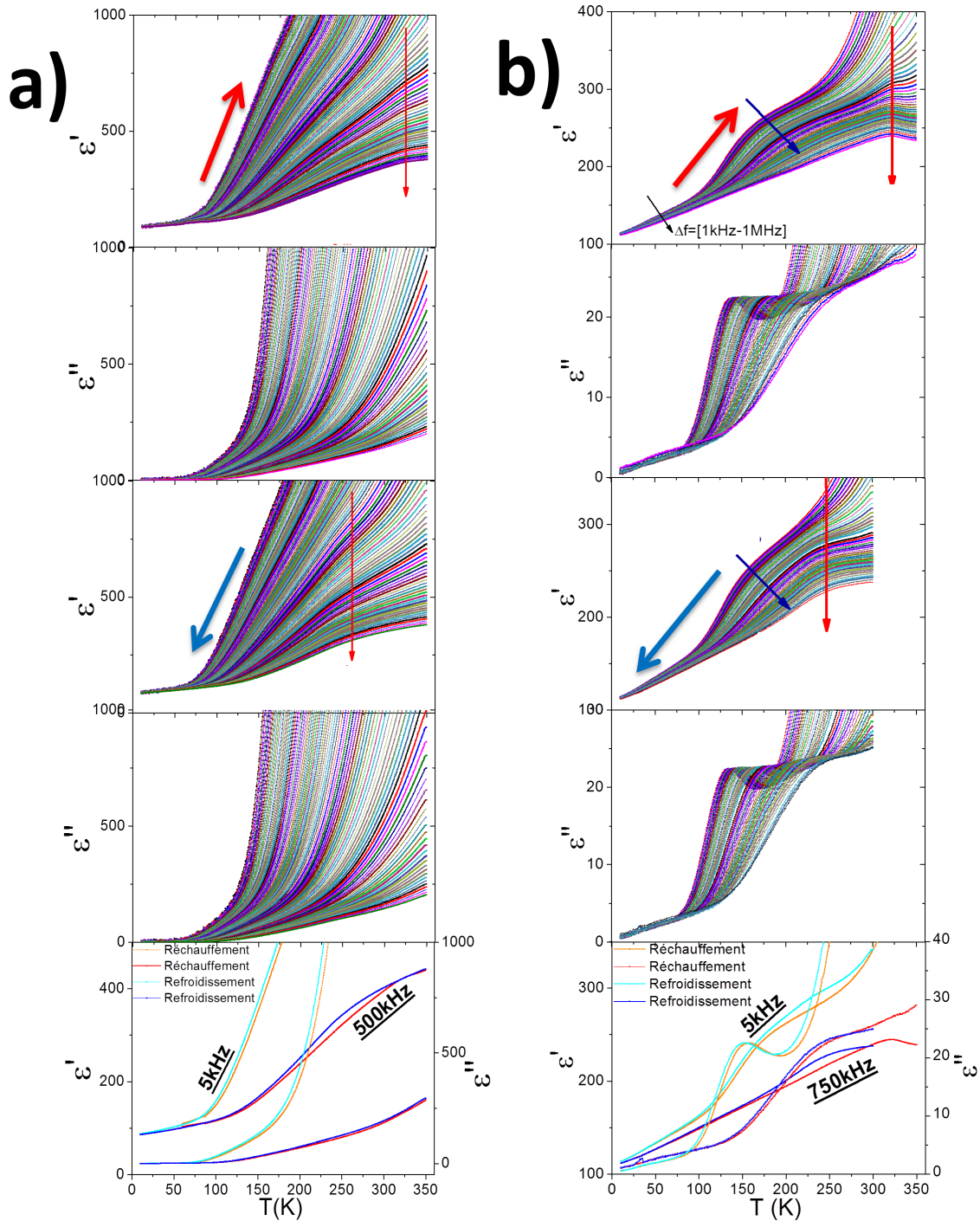


Figure II.57 : Dépendance en température des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique des sections : a) C et b) E extraits du barreau solidifié TTBNd2. Les flèches rouges indiquent une mesure en réchauffement et les flèches bleus le refroidissement.

Ci-après, un autre exemple de deux coupes transversales du barreau solidifié Nd1 (Figure II.58).

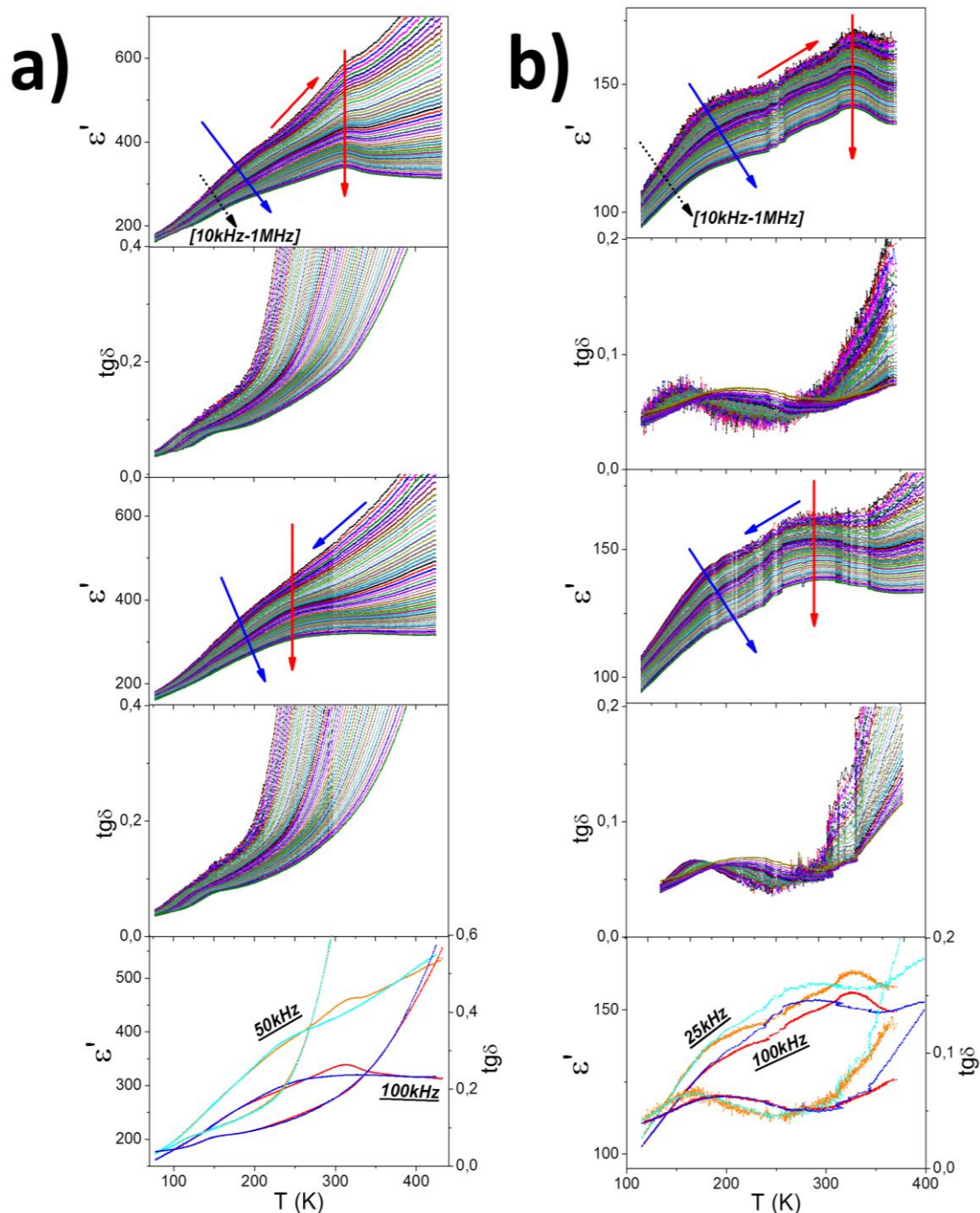


Figure II.58 : Dépendance en température des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique de sections transversales: a) au début et b) à la fin du barreau solidifié Nd1. Les flèches rouges indiquent une mesure en réchauffement et les flèches bleus le refroidissement.

Ces mesures, où la conduction est très importante, permettent tout de même de voir que l'on a conservé la ferroélectricité jusque-là seulement observée dans les céramiques. La température de Curie varie de 313K à 325K, probablement en raison de variation de la composition dans ces coupes polycristallines.

De plus, les mesures réalisées en réchauffement et refroidissement montrent une signature bien différente en partie réelle. C'est particulièrement visible sur la figure II.58.b où l'on a une anomalie indépendante de la fréquence en réchauffement et en refroidissement, avec un écart de 50K.

Au-delà de ces deux points, nous avons prouvé, malgré l'absence de monocristaux de TTB néodyme extractibles des barreaux solidifiés, que la croissance en four à image, hors état d'équilibre thermodynamique et avec un refroidissement rapide, est plus favorable à la dissolution du néodyme voire du baryum, dans les sites carrés, que la méthode des flux. La conséquence de cette différence de composition est la présence d'une anomalie ferroélectrique dans la réponse diélectrique de certaines sections polycristallines. Le lien entre le taux de néodyme en site carré, le taux de lacunes et éventuellement la dissolution de baryum et la ferroélectricité est donc un peu plus établi grâce à la comparaison des propriétés :

- des céramiques peu lacunaires (2 à 5%) en sites carrés B, qui possèdent une anomalie ferroélectrique,
- des cristaux issus de la méthode des flux (très lacunaires (20 à 30%) en sites carrés B, qui ne possèdent pas d'anomalie ferroélectrique
- des polycristaux obtenus par fusion de zone qui sont moyennement lacunaires en sites carrés B (environ 5-10%), où le baryum semble s'intégrer et possèdent une anomalie ferroélectrique

Pour aller plus loin, il est donc intéressant d'entreprendre l'étude céramique de solution solide dérivées du TTB néodyme, ce qui est l'objet du chapitre III suivant.

II.4 Conclusions de chapitre

A la suite de croissance de TTB niobates de terres rares par la méthode des flux [2, 4], le taux de remplissage effectivement bas des sites carrés en terres rares a été relié à un comportement strictement relaxeur. Après avoir vérifié la nature non congruente de la fusion de ces TTB, la croissance en four à image dans les conditions hors équilibres thermodynamiques et refroidissement rapide a été envisagé pour remédier à ce problème de lacunes cationiques, et obtenir des monocristaux ferroélectriques. Lors de ces travaux de cristallogénèse par fusion de zone verticale, nous avons appliqué une méthode systématique d'exploration et d'optimisation des paramètres en amont et durant la croissance. Le système TTB lanthane a plus particulièrement été étudié, afin de déterminer les paramètres optimaux à appliquer ensuite au système TTB néodyme que l'on sait ferroélectrique à l'état céramique non lacunaire en terre rare.

Si des parties monocristallines ont pu être obtenues, nous avons rencontré de nombreux problèmes qui ont mené notre réflexion à un double constat, particulièrement limitant lors de la croissance de composés à quatre cations : la mise en évidence d'une fusion non congruente et la présence d'une solution solide. La déplétion du niobium, s'accompagnant de la ségrégation à l'interface liquide-cristal du fer et du baryum, a été identifiée comme dominante du couplage thermo-solutale et caractérisée par une remontée en température de la zone fondue dans les premiers instants de la croissance. Lors de la croissance simultanée de plusieurs monocristaux, aux compositions légèrement différentes, des états stationnaires ont pu être atteints et analysés microchimiquement, desquels s'est alors révélé un nivellement chimique caractéristique du four à image. La présence de lacunes dans la phase liquide, dont l'origine est encore inconnue, a tendance à déstabiliser la zone fondue par recombinaison et l'apparition quasi-systématique de bulles. L'ajustement des compositions des barreaux d'alimentation, moins riches en fer, n'ont pas permis la stabilisation des croissances. Enfin des essais effectués dans le cas du système TTB néodyme, par utilisation des paramètres déterminés dans le cadre de l'étude lanthane, ont mis à jour une plus grande instabilité de la zone fondue et l'impossibilité d'obtention d'un état stationnaire.

La croissance La_3 a permis l'obtention d'un massif monocristallin suivi d'un bicristal révélé par une photographie neutron. Le premier, analysé en diffraction neutronique ainsi que les deux individus du bicristal en diffraction des rayons X sur monocristal ont révélé des structures moyennes purement quadratiques, indexées dans le groupe d'espace $P4/mbm$. La confirmation de la vibration du réseau anionique préférentiel, selon le plan ab pour les oxygènes apicaux, selon la direction c pour les oxygènes équatoriaux a pu être faite, et qui sont autant d'indices forts de la modulation intrinsèque à ces systèmes. En outre, nous avons mis en exergue une contrainte plus forte sur le réseau cristallin par l'analyse comparative des angles entourant les sites carrés avec les cristaux flux. Cette contrainte a ensuite été rapprochée à un comportement diélectrique singulier des cristaux, orientés ou non, des (mono)cristaux de

TTB lanthane issus du four à image : l'apparition d'une deuxième transition légèrement plus haute en température et sa coexistence avec la transition relaxeur intrinsèque au système lanthane. En outre, cette anomalie, rendue difficilement lisible à cause d'une conduction trop importante, semble indépendante de la fréquence, indiquant ainsi une transition ferroélectrique.

Les deux monocristaux étudiés en DRX ont tous deux exhibé une modulation structurale, incommensurable ($\alpha \approx 0,29$) pour l'un, et quasi-commensurable ($\alpha \approx 0,25$) pour l'autre. Une étude plus fine de cette modulation a pu être menée à la température ambiante par diffraction électronique et a confirmé notamment ces deux modulations et la possibilité de décrire la structure modulée quasi-commensurable par une surstructure TTB. Cette observation diffère grandement des études sur cristaux flux, où seule la modulation incommensurable de paramètre $\alpha \approx 0,29$ avait été observée. Il sera intéressant à l'avenir de reprendre une grande quantité des cristaux synthétisés en four à image et d'en mesurer la modulation, afin de pouvoir formellement relier (ou non) la valeur du paramètre de modulation à la technique de croissance. En effet, ce lien devrait pouvoir être établi, du fait des conditions différentes de croissance et des contraintes infligées à la maille, sachant que la modulation est usuellement définie comme visant à diminuer l'énergie de surface ab et donc directement corrélé à la contrainte de la maille.

Enfin, les mesures diélectriques sur coupes solidifiées polyphasiques et polycristallines de TTB néodyme ont confirmé le lien étroit entre le remplissage et la taille des cations dans les sites carrés et la ferroélectricité. Pour approfondir cette étude et cette corrélation, nous avons envisagé une étude céramique des compositions ajustées du TTB néodyme stœchiométrique.

Références bibliographiques

- [1] Xu, G., Shirane, G., Copley, J. R. D. , Gehring, P. M., *Phys. Rev. B*, **69**, (2004), 064112.
- [2] M. Albino, *Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB*, Thèse, Université Bordeaux I, (2013).
- [3] M. Albino, P. Veber, S. Pechev, C. Labrugère, M. Velázquez, M. Maglione, M. Josse, *Cryst. Growth Des.*, **14** (2), (2014), 500-512.
- [4] E. Castel, *Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$* , Thèse, Université Bordeaux 1, (2009).
- [5] G Balakrishnan, O A Petrenko, M R Lees and D McK Paul, G Balakrishnan et al, *J. Phys. Condens. Matter*, **10** L723, (1998).
- [6] G Balakrishnan M R Lees and D McK Paul, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9** L471, (1997).
- [7] S.M. Koopayeh, *Progress in cristal growth and characterization materials*, (2008), 54, 121-137.
- [8] K. Ando, M. Higuchi, J. Takahashi, K. Kodaira, *Mater. Res. Bull.*, **29**, (1994), 385-391.
- [9] M. Higuchi, R.F. Geray, R. Dieckmann, D.G. Park, J.M. Burlitch, D.B. Barber, C.R. Pollock, *J. Cryst. Growth*, **148**, (1995), 140-147.
- [10] J.H.P.M. Emmen, S.K.J. Lenczowski, J.H.J. Dalderop, V.A.M. Brabers, *J. Cryst. Growth*, **118**, (1992), 477-482.
- [11] C. Marin, T. Charvolin, D. Braithwaite, R. Calemczuk, *Physica C*, **320**, (1999), 197-205.
- [12] K.W. Yeh, Y. Huang, J.Y. Gan, Y.S. Chang, *J. Cryst. Growth*, **268**, (2004), 108-117.
- [13] Croll, M. Schweizer, A. Tegetmeier, K.W. Benz, *J. Cryst. Growth*, **166**, (1996) 239-244.
- [14] T. Fujii, T. Watanabe, A. Matsuda, *J. Cryst. Growth*, **223**, (2001) 175-180.
- [15] G. Behr, W. Loser, H. Bitterlich, G. Graw, D. Souptel, E.V. Sampathkumaran, *J. Cryst. Growth*, **237-239**, (2002), 1976-1980.
- [16] B. Liang, C.T. Lin, P. Shang, G. Yang, *Physica C*, **383**, (2002), 75-88.
- [17] K. Oka, M.J.V. Menken, Z. Tarnawski, A.A. Menovsky, A.M. Moe, T.S. Han, H. Unoki, T. Ito, Y. Ohashi, *J. Cryst. Growth*, **137**, (1994), 479-486.
- [18] D. Prabhakaran, A.I. Coldea, A.T. Boothroyd, S.J. Blundell, *J. Cryst. Growth*, **237-239**, (2002), 806-809.
- [19] M. Miclau, D. Grebille, C. Martin, *J. Cryst. Growth*, **285**, (2005), 661-669.
- [20] T. Hirano, *J. Less-Common, Metals*, **167**, (1991), 329-337.
- [21] A. Maljuk, B. Liang, C.T. Lin, G.A. Emelchenko, *Physica C*, **355**, (2001), 140-146.
- [22] C. Kloc, S.W. Cheong, P. Matl, *J. Cryst. Growth*, **191**, (1998), 294-297.
- [23] S. Hara, Y. Yoshida, S.I. Ikeda, N. Shirakawa, M.K. Crawford, K. Takase, Y. Takano, K. Sekizawa, *J. Cryst. Growth*, **283**, (2005), 185-192.
- [24] M. Higuchi, K. Hatta, J. Takahashi, K. Kodaira, H. Kaneda, J. Saito, *J. Cryst. Growth*, **208**, (2000), 501-507.
- [25] H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi, Y. Ueda, *J. Cryst. Growth*, **206**, (1999), 65-67.

- [26] D. Souptel, G. Behr, A.M. Balbashov, *J. Cryst. Growth*, **236**, (2002), 583-588.
- [27] M. Chesswas, B. Cockayne, D.T.J. Hurle, E. Jakeman, J.B. Mullin, *J. Cryst. Growth*, **11**, (1971), 225-232.
- [28] B. Morosin, A. Rosenzweig, *Acta Cryst.*, **18**, (1965), 874.
- [29] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Heselmann, *Thermochemical properties of Inorganic Substances*, (1991), 2, Springer Verlag, Berlin.
- [30] F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sci.*, **11**, (2009), 1709-1716.
- [31] H. A. Graetsch, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *J. Solid State Chem.*, **196** (2012), 255-266.
- [32] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **48**, (1968), 5048-5057.
- [33] H. A. Graetsch, C. S. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *Acta Cryst. B*, **68**, (2012), 101-106.
- [34] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst. B*, **47**, (1991), 192-197.
- [35] E. Garcia-Gonzalez, A. Torres-Pardo, R. Jimenez, J. M. Gonzalez-Calbet, *Chem. Mater.*, **19**, (2007), 3575-3580.
- [36] H.Y. Lee, R. Freer, *J. Appl. Phys.*, **81**, (1997), 376-382.
- [37] H.Y. Lee, R. Freer, *J. Appl. Cryst.*, **31**, (1998), 683-691.
- [38] S. E. Shirsath, R. H. Kadam, A. S. Gaikwad, A. Ghasemi, A. Morisako, *J. magn. magn. mater.*, **323**, (2011), 3104-3108.
- [39] M. Higuchi, *Growth of rutile and trirutile single crystals by the floating zone method*, Thèse, Hokkaido University, (1994).

Chapitre III : Etude de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$

L'étude de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ sous forme céramique a été menée de front avec la croissance en four à image du TTB néodyme. En effet ces dernières étant infructueuses pour la composition titre $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Cf. chapitre II), il a été décidé d'étudier la croissance de compositions répondant à la formulation $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ (pour $x=0,95, 0,90, 0,85, 0,80, 0,70$ & $0,60$). De plus, on peut facilement l'observer à la lecture de la formule chimique, cette stratégie de substitution permet de baisser le taux de fer dans la structure et devait ainsi rendre la croissance plus stable (ce qui pour rappel, n'a pas été le cas). Elle permet aussi d'augmenter le taux d'ions niobium ferroélectriquement actifs, ce qui, en première approximation, devrait renforcer l'ordre polaire. Cette étude est aussi rendue possible par la bonne connaissance des conditions d'élaboration de ces TTB niobates de terre rare, ainsi que leur bonne tenue à la substitution. Si les taux de substitutions explorés pour la croissance sont restés faibles ($x=0,95$ et $0,90$), l'étude sous forme de céramiques a été plus étendue en composition, afin d'évaluer l'éventuelle présence d'un crossover relaxeur-ferroélectrique.

Cette étude fait directement écho aux travaux sur le TTB europium $\text{Ba}_{6-2x}\text{Eu}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ($1 > x > 0,6$ et appelé « Eux ») [1], où le cas $x=1$ donne lieu à un composé purement ferroélectrique. Elle s'inscrit également dans un cadre plus général où différentes substitutions, dans différents sites cristallographiques (pentagonaux A [2], carrés B [3], octaédriques [4]), sont largement étudiées et reportées sur ces TTB niobates de terre rare sous forme céramique, notamment au sein de notre groupe de recherche. Toutes ces études, *a priori* indépendantes cristallographiquement, sont d'une similarité étonnante, tant d'un point de vue structural que physique, et notamment diélectrique. Ainsi, une dualité structurale quadratique ($\text{P4}/\text{mbm}$)/orthorhombique($\text{Pba}2$) ainsi que des facteurs d'agitation thermiques exceptionnels de certains atomes du réseau ont été mis en évidence et discutés à travers différentes caractérisations comme la DRX et/ou la diffraction neutronique sur poudres céramiques broyées. Plus remarquable, la présence et la stabilité d'un crossover ferroélectrique/relaxeur en fonction du taux de substitution en réchauffement a toujours été relevée. Enfin, l'existence d'une cinétique complexe (et peut-être d'origine structurale) de la transition ferroélectrique-paraélectrique a été mise en exergue par une hystérèse thermique très importante (jusqu'à 60K pour le système Eux). Toutes ces questions seront abordées dans ce chapitre à travers les similitudes, les différences mais aussi de nouveaux points apportés au débat, comme par exemple une étude par diffraction électronique, qui pourrait être une première preuve de la modulation incommensurable dans les grains céramiques TTB niobates de terres rares.

Après la description du processus d'élaboration des céramiques, nous nous attacherons dans un premier temps à valider le processus de synthèse et la cristallographie de la substitution (bonne dissolution du baryum en site B entre autre) au travers de l'étude des phases secondaires et de la composition des céramiques. Nous nous pencherons ensuite sur les propriétés diélectriques des céramiques, leur évolution avec la substitution et la caractérisation des transitions en présence. Le troisième volet sera l'étude structurale et notamment l'affinement des positions atomiques grâce aux données de diffraction des rayons X et diffusion neutronique sur poudre. Une étude préliminaire par diffraction électronique conclura ce paragraphe dédié à la structure. Une discussion reliant les propriétés diélectriques et structurales particulières de cette solution solide sera abordée, avant une conclusion synthétique du chapitre.

III.1 Synthèse et caractérisation chimique

III.1.1 Elaboration des céramiques

III.1.1.1 Chamottage et frittage

Le chamottage, ou calcination, est la réaction de formation du matériau, dans sa forme la plus simple. Lors de cette étape, il y a décomposition des éléments volatils (carbonates, hydroxydes...) et formation partielle ou totale du composé souhaité. Ce dernier point est déterminant pour la seconde étape d'élaboration d'un matériau céramique, le frittage. La formation du dit-composé suit la loi de Fick de diffusion des atomes par activation thermique.

Le frittage est quant à lui un processus plus complexe qui tend à réduire la surface spécifique, c'est-à-dire l'énergie de surface, en formant les joints de grains et dirigeant leur évolution au cours du traitement thermique (inférieur à T_f température de frittage). Le frittage suit lui aussi la loi de Fick de transfert de matière et il comporte quatre mécanismes :

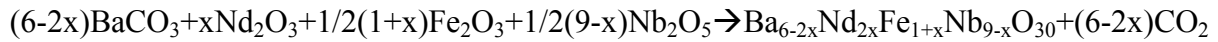
- éventuellement la fin du chamottage si tous les réactifs n'ont pas encore réagi
- la consolidation du matériau
- la diminution de la porosité et donc la densification
- la croissance des grains

III.1.1.2 Elaboration des céramiques

L'élaboration des céramiques suit le protocole expérimental optimisé déterminé dans le cadre de la thèse d'Elias Castel [5]. Comme observée dans cette thèse et celle de Marjorie Albino [4], les propriétés structurales et physiques de ces matériaux sont très sensibles aux conditions d'élaborations. Il est donc important de garder une continuité dans la méthode et les paramètres de synthèse.

- Le chamottage

La réaction à l'état solide suit l'équation-bilan suivante :



Les quantités appropriées calculées de BaCO_3 (Cérac), Nd_2O_3 (Cérac, 99,9%), Fe_2O_3 (Rectapur, 99%) et de Nb_2O_5 (LTS Chemical, 99,95%) sont pesées (0,4g pour chaque composition), puis déshydratées 1 nuit dans une étuve à 100°C (BaCO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5) et déshydrogénées pendant 6h00 à 900°C (Nd_2O_3). Les poudres sont ensuite broyées et mélangées 15min dans un mortier en agathe, puis mises sous forme de pastilles de diamètre 13mm et de 1mm d'épaisseur environ. Ces pastilles sont alors déposées sur une plaque de platine posée sur une nacelle d'aluminium dans un four avec le programme ci-dessous (Figure III.1).

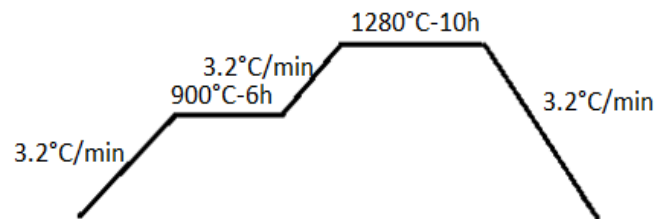


Figure III.1 : Traitement thermique lors de l'étape de chamottage.

Le premier palier à 900°C est un palier de décarbonatation. Le deuxième palier représente l'étape de chamottage à proprement parler.

Avant l'étape de frittage, il est important de s'assurer par DRX de routine du bon déroulé de l'étape de chamottage censée avoir déjà formé le composé. Une fois ce contrôle effectué, il est possible de passer au frittage.

- Le frittage

Après broyage des chamottes, 2 pastilles de 8mm de diamètre (0,2g chacune) sont pressées à 1kBar puis frittées 10h00 à 1330°C .

III.1.2 Qualité des céramiques

Il est en premier lieu, avant toutes caractérisations physiques, important de vérifier la qualité des céramiques frittées ainsi obtenues. Une observation à l'œil nu est déjà possible : les céramiques ont peu ou prou la même couleur brune (pour les faibles taux de substitution, un peu plus claire pour les forts taux) ce qui tend à indiquer qu'il n'y a pas eu de phénomène de réduction en surface. De plus les compacités sont toutes comprises entre 89 et 92% (annexe A.2.1), ce qui est essentiel pour la bonne tenue des mesures diélectriques.

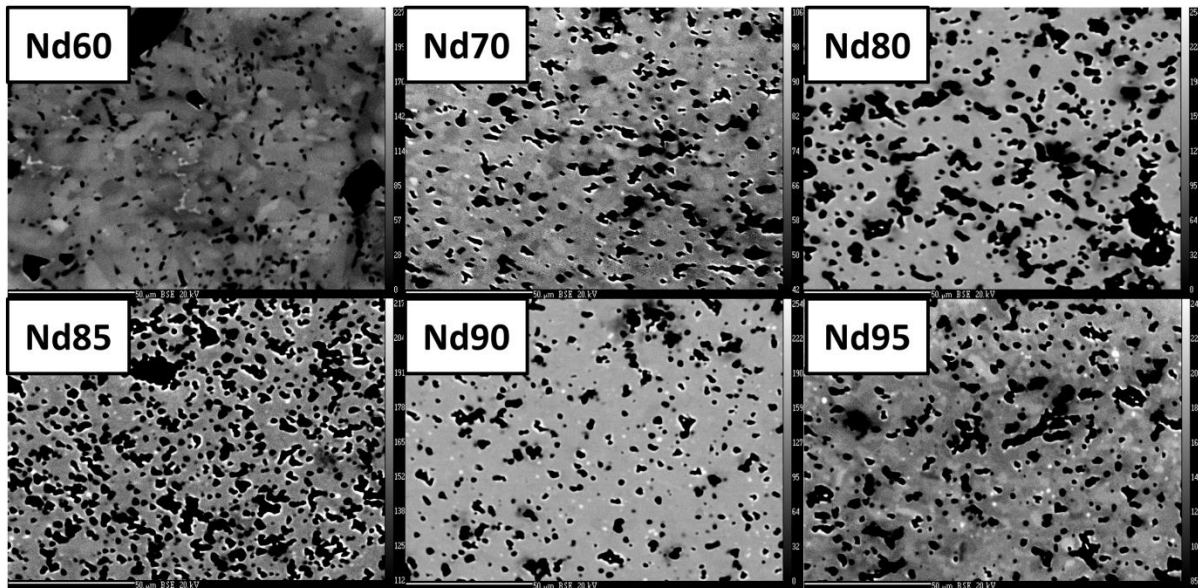


Figure III.2 : Images obtenues par microsonde de Castaing (à 20kV) en contraste chimique de surfaces sur céramiques frittées. Les petits points blancs sont de la fergusonite LaNbO_4 .

Sur les clichés où il est difficile de distinguer la taille ou la forme des grains (souvent typique en bâtonnets [6]), on peut néanmoins noter une bonne homogénéité de la phase TTb et détecter difficilement une phase secondaire, la fergusonite NdNbO_4 , sous forme de petits points blancs.

De plus, une identification des phases à l'aide de diffractogrammes des rayons X routine (caractéristiques en annexe A.4.1) avant et après frittage, ici présentée dans le cas de $x=0,95$ (Figure III.3), confirme également la bonne qualité du frittage (pics fins).

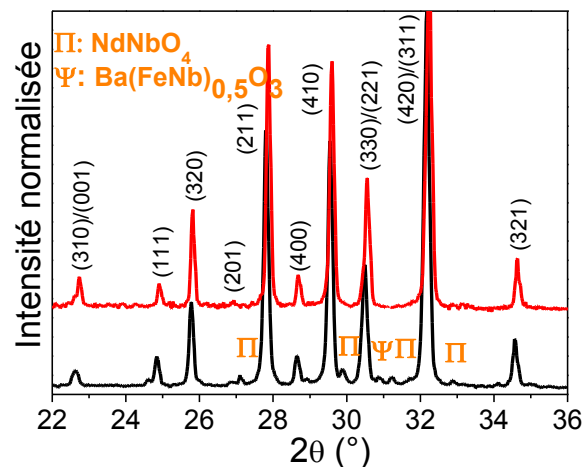


Figure III.3 : Diffractogrammes de céramique de composition $x=0,95$ après chamottage (noir) et frittage (rouge). Dans la séquence $30,5\text{-}32^\circ$ peu visible, le premier pic parasite est attribué à NdNbO_4 (Π), le second une pérovskite $\text{Ba}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ ou à un bronze hexagonal $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Nb}_6\text{O}_{21}(\psi)$.

Le diffractogramme avant frittage montre des pics supplémentaires attribués à la fergusonite NdNbO_4 et un bronze hexagonal ou une pérovskite qui disparaissent après frittage (au moins ici dans le cas de Nd95). Cela prouve la stabilité de la phase TTB. Il convient néanmoins de vérifier ce dernier point avec une étude préliminaire des phases et de la composition chimique des TTB ainsi que des phases secondaires en présence pour tous les échantillons.

III.1.3 Cristallochimie et composition des céramiques

III.1.3.1 Cristallochimie de la solution solide

Il est important de préciser à ce stade que les résultats présentés pour la composition $x=1$ proviennent intégralement de la thèse d'Elias Castel [5]. Ils seront annotés d'une étoile *. Les précédentes études, que ce soit en croissance cristalline (comme on a pu le voir dans le chapitre II) ou en céramique ont montré que trois phases secondaires peuvent apparaître lors de la synthèse: la fergusonite NdNbO_4 , des bronzes hexagonaux $\text{Ba}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ ou $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Nb}_6\text{O}_{21}$, des pérovskites $(\text{Ba}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ et l'hexaferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Cette dernière, déjà évoquée dans la partie II, est magnétiquement active et peut, le cas échéant être détectée par des mesures magnétiques.

Une première vérification de ces phases secondaires en présence se fait sur les mesures DRX en monochromatique (pour des affinements de structure par la méthode de Rietveld) des céramiques broyées, dont le principe et les caractéristiques expérimentales sont présentés dans l'annexe A.4.1.

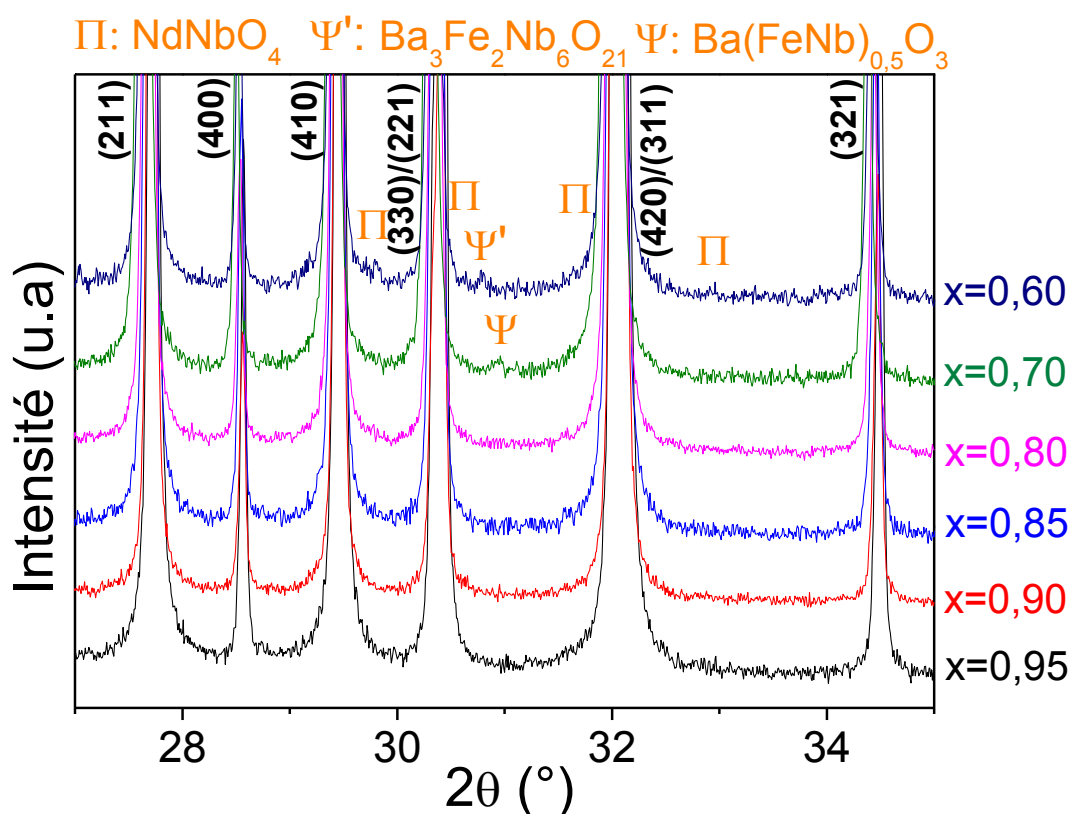


Figure III.4 : Diffractogrammes RX Rietveld sur céramiques frittées broyées de $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ pour $x=0,95$ (bleu), $0,90$ (rouge), $0,85$ (vert foncé), $0,80$ (marron), $0,70$ (vert clair) & $0,60$ (noir).

Les six diffractogrammes sont similaires et ne présentent aucune raie, ni épaulements caractéristiques des phases parasites usuelles [5] décrites plus haut, à l'exception de la composition $x=0,6$. Cela suggère que ces phases, dans l'hypothèse où elles seraient présentes, sont en quantités inférieures à 1% massique lorsque $x>0,6$.

Pour déterminer qualitativement la présence (même en quantités minimales) d'hexaferri de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferromagnétique (ou toute autre phase magnétique), nous avons ainsi choisi d'effectuer des mesures de cycle d'hysteresis magnétique. Les TTB niobates étant paramagnétiques [7], toute observation d'hystérèse est ainsi attribuable à une phase secondaire magnétique.

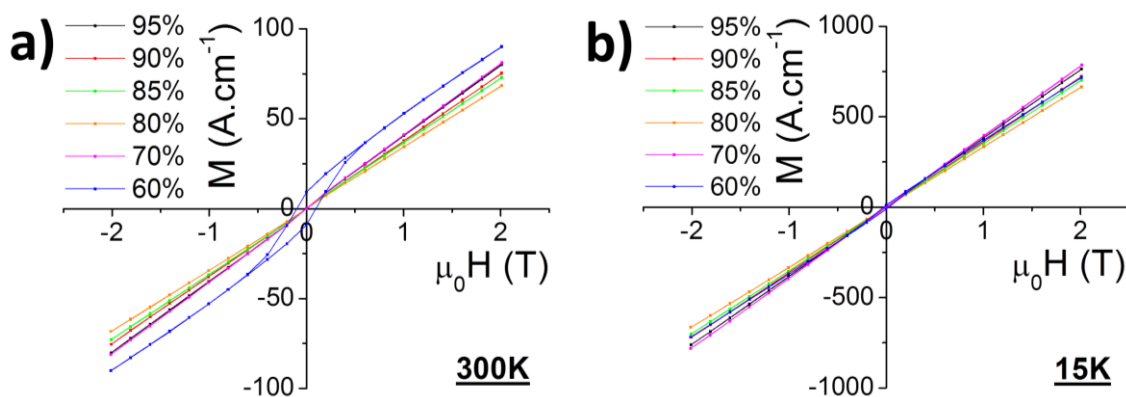


Figure III.5 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à respectivement 300K (a) et 15K (b) pour toutes les compositions

Les courbes d'aimantation n'exhibent aucune hystérèse, à part pour la composition $x=0,60$. Cela plaide un peu plus en faveur de la présence d'une phase secondaire magnétique (moins de 1%), qui est certainement riche en fer comme la ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, souvent observée dans cette famille de TTB (Cf. Chap. II, [7]). L'absence d'ouverture de cycles à 15K pour l'échantillon Nd60 est attribuée à la ferrite en quantité insuffisante et donc masquée par une composante paramagnétique de plus forte amplitude à cette température, à savoir certainement le TTB.

- Toujours la dualité quadratique/orthorhombique ?

Au préalable, la précision est apportée que les résultats des affinements de profils sont issus des diffractogrammes obtenus dans des conditions dites "Rietveld" (monochromatique $\lambda=1,54056\text{\AA}$). L'étude de la structure cristalline (notamment les positions atomiques), présentée plus tard dans le chapitre, est issue de ces mêmes diffractogrammes.

Il est aussi important de rappeler, avant de présenter la suite des résultats, que le choix de symétrie et de groupe d'espace est difficile à faire [5]. Les affinements de profils par FullProf se sont révélés stables, et ce dans les deux groupes d'espaces quadratique $P4/\text{mbm}$ et orthorhombique $P\text{ba}2$. Lorsque l'on compare les facteurs d'ajustement χ^2 (tous situés entre 1,2 et 2), les deux symétries conduisent alternativement aux meilleurs facteurs d'ajustement (Figure III.6).

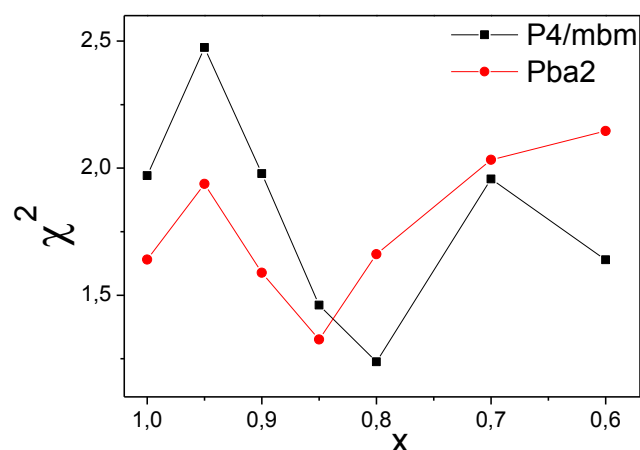


Figure III.6 : Comparaison des facteurs d'ajustements χ^2 pour des affinements de structure Rietveld réalisés en symétrie quadratique (P4/mbm noir) et orthorhombique (Pba2 rouge)

Néanmoins, nous avons montré dans l'étude sur monocristal du chapitre II (DRX, diffraction neutronique et électronique) que la symétrie est sans aucun doute possible quadratique. Nous avons donc décidé de restreindre la future discussion aux groupes d'espaces P4/mbm et P4bm, respectivement centrosymétrique ou non, en lien avec la ferroélectricité (Cf. chap I).

- Evolution des paramètres de maille

La figure III.4 montre un léger décalage (visible pour $x=0,60$) vers les bas angles des séquences de raies, annonçant des évolutions sensibles de paramètres de maille. Ce point est d'ailleurs confirmé lorsque l'on trace leur évolution en fonction de la composition x (Figure III.7).

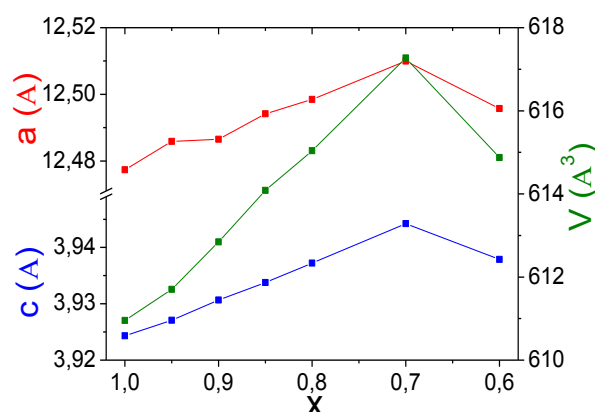


Figure III.7 : Evolution des paramètres de maille a et c et du volume de maille en fonction du taux de substitution x (Formulation $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ pour $0,60 < x < 1$).

Le volume de la maille augmente quand x diminue, ce qui est en complet accord avec les études précédentes [1, 3]. Cette augmentation est dominée, *a priori*, par la dissolution du baryum Ba^{+II} , bien plus volumineux que le néodyme Nd^{+III} , dans les sites carrés B [8], d'après les tables de Shannon [8].

De plus, celles-ci indiquent que le rayon moyen du fer Fe^{III} haut spin et niobium Nb^V en site de coordinence VI sont très proches (respectivement 0,645 Å et 0,640 Å), ce qui est cohérent avec cette observation. Etant donné que cette stratégie de substitution agit sur les sites octaédriques et le site B, on peut affirmer que c'est ce dernier qui dirige la dilatation de la maille et la cristallographie de cette solution solide [9].

- « Volume limite » ?

L'étude de la cristallographie de ces TTB $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu$ & Gd) [5] a pointé les très étroites relations entre le volume de maille et les propriétés diélectriques ferroélectriques et relaxeurs. Ainsi, en dessous de 612 Å³ les composés sont ferroélectriques alors qu'ils sont relaxeurs dans le cas contraire. De plus, à travers ces investigations la notion de « volume limite » a été remarquée (Figure III.8). On peut voir qu'il existe un minimum en volume autour de 610 Å³, pour les TTB à base d'euprimum et de samarium [9] qui est incompressible pour ces TTB dits remplis ou non lacunaires (*i.e.* les sites carrés et pentagonaux pleinement occupés). A noter le cas limite du TTB gadolinium, extrêmement sensible aux conditions d'élaborations et dont la synthèse est peu reproductible [5]. En effet, celui-ci peut être tantôt relaxeur, tantôt ferroélectrique. Cela vient de sa cristallographie très complexe permettant notamment l'accommodation de gadolinium en site pentagonal A, mais aussi la formation en grandes quantités de phases secondaires menant à des écarts à la stœchiométrie très importants.

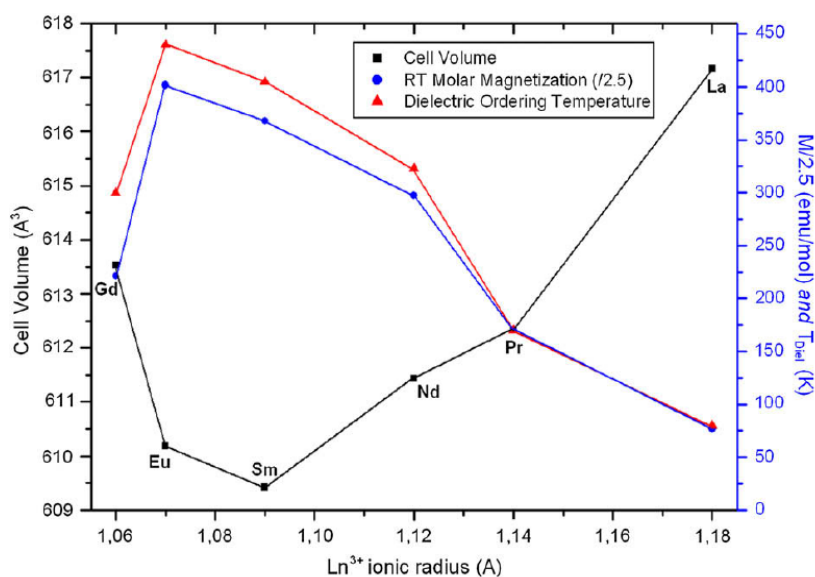


Figure III.8 : Evolution du volume de maille (noir), de l'aimantation molaire (bleu) et de la température d'ordre diélectrique (rouge) de $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln=terre rare$) en fonction du rayon de la terre rare [9]

La solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Eu}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ($1 > x > 0.6$, on l'appellera Eux dans la suite du mémoire) [1] présente quant à elle de fortes similitudes avec la solution solide Nd_x étudiée ici, notamment une augmentation du volume de maille pour les forts taux de substitution. Néanmoins, pour les faibles taux ($1 > x > 0.9$), celui-ci n'évolue pas. Ainsi, en gardant une considération cristalochimique purement axée sur le volume de l'ion inséré en site B, il est cohérent de les comparer. Nous avons donc tracé l'évolution du volume de maille en fonction du rayon moyen de l'atome en site carré B (Figure III.9). A noter que cette considération fait fi de la substitution en sites octaédriques du fer Fe^{III} par du niobium Nb^{V} . Néanmoins, nous rappelons que cette substitution est supposée sans effet cristalochimique (ou plus précisément, stérique), car ces deux cations ont un rayon atomique similaire (respectivement 0,645 et 0,640 Å) et que la malléabilité résultante des sites octaédriques est faible. Cette approximation est appuyée par l'étude de la solution solide NbTa , où la substitution du niobium par le tantale donne lieu à une évolution du volume de maille très faible (611,2 Å³ pour $x=4$ et 610,5 Å³ pour $x=0$). De leur côté, les sites pentagonaux A sont très volumineux, laissant un degré de liberté de déplacement atomique d'ailleurs assez important à l'ion qui les occupe.

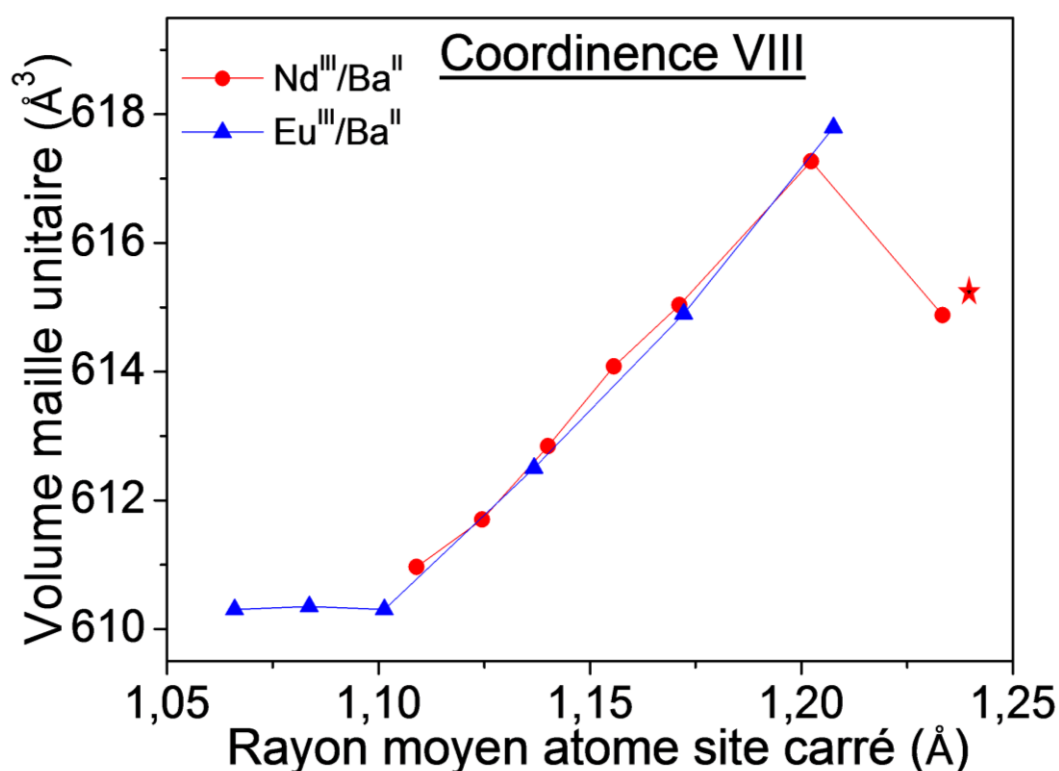


Figure III.9 : Volume de maille unitaire en fonction du rayon moyen des atomes en site carré ; système $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ (en rouge), système $\text{Ba}_{6-2x}\text{Eu}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ (en bleu) ($0,6 < x < 1$). L'étoile rouge signifie que nous avons exclu la composition $x=0,60$ de la solution solide dû à son fort écart avec la stœchiométrie et la présence en quantité non négligeable de phases secondaires. Valeurs prises : Ba^{2+} [VIII] (1,61Å), Nd^{3+} [VIII] (1,27Å), Fe^{3+} [VI] (0,645Å) et Nb^{5+} [VI] (0,64Å) [8].

Les calculs et tracés ont été réalisés dans une coordinence VIII, car les tables fournies par Shannon ne donnent pas accès aux valeurs de rayons en coordinence XII pour certains cations, comme l'euprécium. Cependant, cette comparaison a un sens car l'évolution du rayon du cation avec la coordinence est linéaire [8].

Comme introduit plus haut, lorsque le rayon moyen de l'atome en site carré descend au-dessous de 1,10 Å, le volume de maille ne diminue plus et stagne à 610 Å³. C'est en parfait accord avec la figure III.8 et l'analyse proposée précédemment. Analogiquement à ce « volume limite bas », mais de façon plus incertaine car il y a moins de points expérimentaux, il semblerait qu'un volume limite haut existe. Celui-ci serait ainsi également en accord avec la littérature [9]. Néanmoins, il semble cohérent *a priori* d'exclure la composition x=0,60, du fait des écarts à la stœchiométrie et la présence en grande quantité de phases secondaires.

Il est aussi remarquable, qu'entre les 2 rayons limites, les deux solutions solides (Eux et Nd_x) obéissent à la même évolution du volume de maille en fonction du rayon de l'atome. Une preuve de plus de la cohérence de la notion de volume(s) limite(s) qui incite à chercher dans la matrice TTB le degré de liberté auquel ils sont associés.

Les résultats de microscopie et de DRX suggèrent peu voire pas de phases parasites dans les céramiques frittées, induisant une bonne accommodation du néodyme et surtout du baryum en site carré B. De plus, nos considérations cristallographiques tendent à appuyer ce propos et conduisent à penser que le taux de substitution sera le seul paramètre à considérer dans le reste de cette étude, même si cela reste à confirmer par les résultats de microanalyse. Dans ce cadre nous avons également mis en évidence au moins un volume limite bas d'accommodation d'atomes en sites carrés pleins, et au mieux des volumes limites bas et haut.

III.1.3.2 Etude de la composition chimique

Les études précédentes, Des études Mössbauer sur céramiques ont montré que le fer en site octaédrique est trivalent [5]. C'est un point important car entrant dans les calculs de compositions WDS présentées ci-après.

L'objectif de ces analyses de composition est de confirmer, malgré la présence en quantité très faible de phases parasites, le succès de la substitution du néodyme par le baryum en site carré B, et du fer par le niobium dans les sites octaédriques. Des profils en ligne, d'environ 15 points, ont permis de faire des calculs statistiques sur la composition chimique moyenne des céramiques. Il n'y pas, comme précisé dans le chapitre II, de dosage de l'oxygène, dont la teneur est calculée et ajustée pour obtenir une formulation en O₁₅. De plus, les formules expérimentales présentées dans le tableau III.1 ci-dessous sont normalisées pour obtenir une composition contenant 15 oxygènes par unité formulaire, afin de pouvoir discuter plus spécifiquement des évolutions des teneurs cationiques.

Il s'agit néanmoins d'une approximation car il est bien connu que les TTB sont légèrement sous stœchiométriques en oxygène [10]. Les formules expérimentales présentées dans le tableau III.1 sont électriquement neutres.

x	Expérimentale	Théorique
0,95	$\text{Ba}_{2,18(4)}\text{Nd}_{0,92(2)}\text{Fe}_{0,93(2)}\text{Nb}_{4,02(8)}\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_{2,05}\text{Nd}_{0,95}\text{Fe}_{0,975}\text{Nb}_{4,025}\text{O}_{15}$
0,9	$\text{Ba}_{2,24(4)}\text{Nd}_{0,87(2)}\text{Fe}_{0,91(2)}\text{Nb}_{4,04(8)}\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_{2,1}\text{Nd}_{0,9}\text{Fe}_{0,95}\text{Nb}_{4,05}\text{O}_{15}$
0,85	$\text{Ba}_{2,32(5)}\text{Nd}_{0,79(3)}\text{Fe}_{0,85(2)}\text{Nb}_{4,09(8)}\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_{2,15}\text{Nd}_{0,85}\text{Fe}_{0,925}\text{Nb}_{4,075}\text{O}_{15}$
0,8	$\text{Ba}_{2,37(5)}\text{Nd}_{0,74(1)}\text{Fe}_{0,82(2)}\text{Nb}_{4,13(8)}\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_{2,2}\text{Nd}_{0,8}\text{Fe}_{0,9}\text{Nb}_{4,10}\text{O}_{15}$
0,7	$\text{Ba}_{2,45(5)}\text{Nd}_{0,64(1)}\text{Fe}_{0,79(2)}\text{Nb}_{4,15(8)}\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_{2,3}\text{Nd}_{0,7}\text{Fe}_{0,85}\text{Nb}_{4,15}\text{O}_{15}$
0,6	$\text{Ba}_{2,51(5)}\text{Nd}_{0,55(1)}\text{Fe}_{0,69(1)}\text{Nb}_{4,24(8)}\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_{2,4}\text{Nd}_{0,6}\text{Fe}_{0,80}\text{Nb}_{4,20}\text{O}_{15}$

Tableau III.1: Compositions expérimentale (microsonde Castaing, analyses WDS) et théorique des céramiques

La première remarque à la vue de ces résultats est la teneur en baryum détectée par microsonde, légèrement supérieure à la teneur attendue, probablement relié à un problème d'étalon. Cela affecte effectivement le dosage des autres éléments, comme le néodyme et le fer sous-estimés qui suivent néanmoins une évolution similaire à celle attendue d'après la formulation $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$. Néanmoins, si on considère une erreur de $\zeta=2\%$, l'écart de 5% entre la stœchiométrie expérimentale et calculée est à peine supérieur à 2ζ . Le taux expérimental de niobium suit, lui, parfaitement la théorie. Ces éléments incitent à penser que les substitutions en site carré et octaédrique ont été un succès, comme attendu après les analyses DRX (et les cycles d'hystérèses magnétiques dans une moindre mesure).

Il est donc pertinent de s'engager dans des caractérisations physiques, ainsi que structurales plus poussées, en considérant comme seul paramètre le taux de substitution.

III.2 Comportement diélectrique de la solution solide

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement diélectrique de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$, afin notamment de déterminer si les matériaux sont des ferroélectriques «classiques» ou présentent un comportement relaxeur, voire les deux (appelé crossover relaxeur-ferroélectrique, observée notamment sur la solution solide Eux).

Préalablement à cette étude, un résultat préliminaire essentiel est la mesure diélectrique réalisée sur la céramique Nd100 [5], présentée sur la figure III.10.

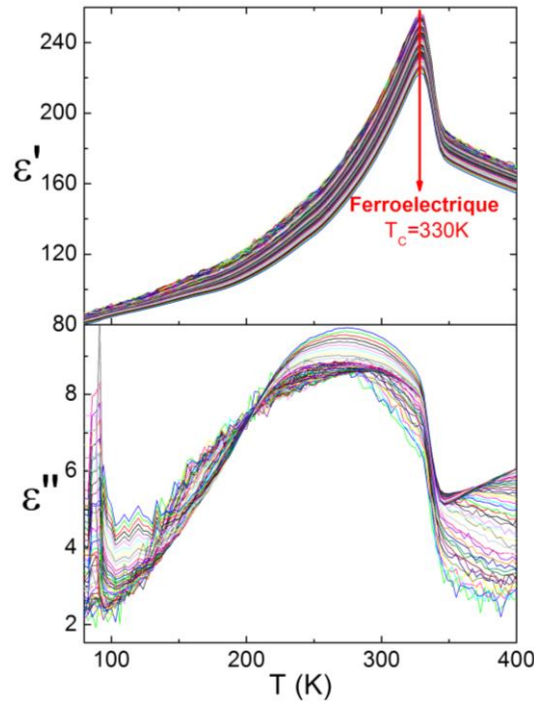


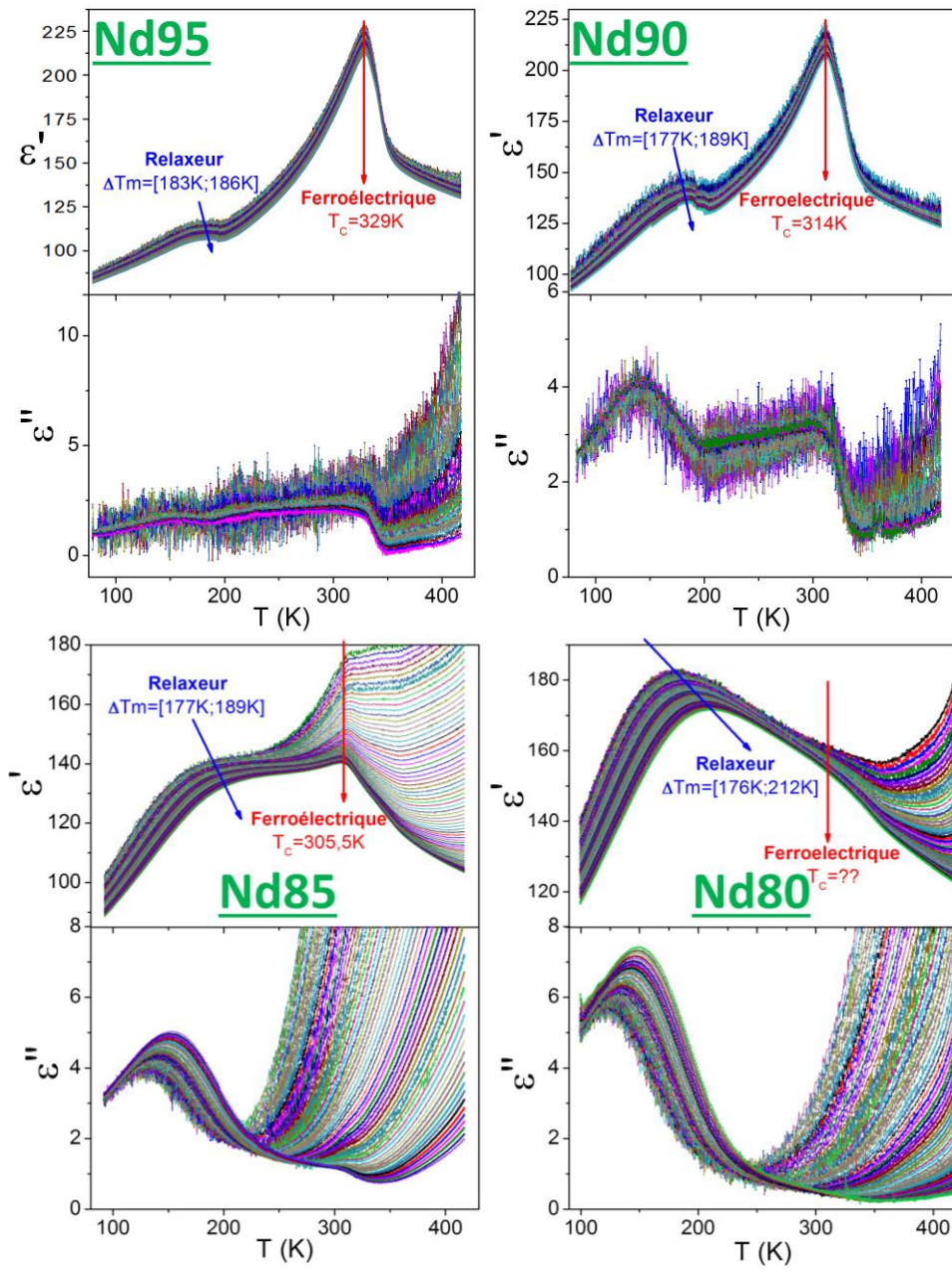
Figure III.10 : Evolution en température des parties réelles ϵ' et imaginaires ϵ'' de la permittivité diélectrique du TTB $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ [5] de 1kHz à 1MHz

Le pic ferroélectrique à 330K, indépendant de la fréquence, est bien défini. On remarque également une dispersion en fréquence de partie réelle à partir de 160-170K dont la largeur se stabilise vers 200K jusqu'à la transition ferroélectrique. Cette dispersion peut se justifier par une transition de très faible intensité entre 160K et 200K qui peut aussi donner lieu à l'inversion de la dispersion en fréquence de la partie imaginaire. De plus, cette stabilisation de la dispersion en fréquence de la partie réelle à 200K s'accompagne d'une inversion de la dispersion en fréquence de la partie imaginaire, interprétée dans la littérature comme le marqueur d'une transition commensurable-incommensurable dans le cas des relaxeurs CBN [11] et appelée α - β . De manière qualitative, cette dispersion en fréquence de la partie réelle est peut-être la trace d'une transition relaxeur.

Intéressons nous maintenant au comportement diélectrique de notre solution solide.

III.2.1 Mesures diélectriques en réchauffement

Les mesures diélectriques sont réalisées sur un pont d'impédance complexe HP-4194 dans une gamme de température 85K-420K en réchauffement et de fréquence 500Hz-1MHz avec une tension d'oscillation de 1V. Elles sont présentées ci-dessous pour toutes les compositions (Figure III.11).



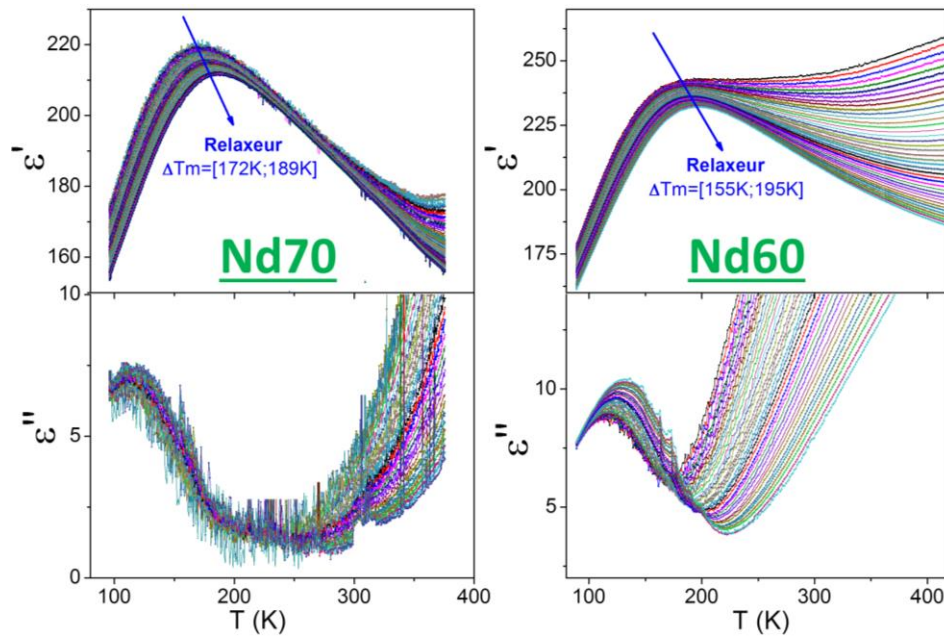


Figure III.11 : Permittivité diélectrique complexe de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$, évolution en température de la partie réelle ϵ' et de la partie imaginaire ϵ'' à différentes fréquences (de 500Hz à 1MHz).

Pour les compositions entre $x=0,95$ et $0,85$ inclus, on observe une signature relaxeur (maximum de permittivité dépendant de la fréquence) puis ferroélectrique. Pour les échantillons définis par $0,80 \leq x \leq 0,60$, on observe uniquement une transition relaxeur/paraélectrique, même si pour $x=0,80$ un petit rebond de la permittivité réelle et imaginaire est visible. Bien que l'on ne puisse formellement affirmer qu'il s'agit d'une transition ferroélectrique/paraélectrique, on choisit pour la suite de considérer cette composition comme affichant le crossover. On peut rappeler que dans le cas $x=1$ une dispersion en fréquence vers 170K de la partie réelle, ainsi qu'un croisement des parties imaginaires, sont observés, ce qui pourrait caractériser une transition relaxeur, même si son amplitude est trop faible pour être affirmatif. On a en résumé deux séquences de transitions de phase dans cette série d'échantillons:

- Relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique : $0,80 \leq x \leq 1$
- Relaxeur-paraélectrique : $0,60 \leq x < 0,80$

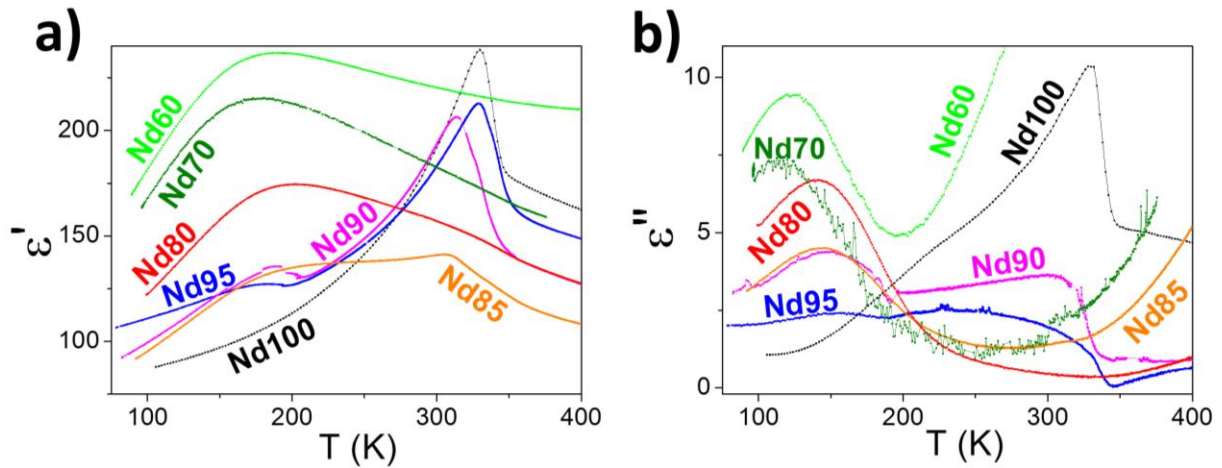


Figure III.12: Permittivité diélectrique complexe de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ($x=1$ à $0,60$), évolution en température de la partie réelle ϵ' et de la partie imaginaire ϵ'' à 10kHz.

La figure III.12 montre clairement la disparition progressive du comportement ferroélectrique au profit du seul comportement relaxeur. Le cas de $x=0,85$ illustre bien cette particularité avec une transition relaxeur-ferroélectrique d'amplitude similaire à la transition ferroélectrique-paraélectrique. Comme précédemment noté, la signature relaxeur prédomine dans le composé $\text{Ba}_{2,2}\text{Nd}_{0,8}\text{Fe}_{0,9}\text{Nb}_{4,10}\text{O}_{15}$, au sein duquel la transition ferroélectrique est difficilement confirmable. On observe de plus un renversement de l'évolution de ϵ'' (en fonction de la fréquence), déjà observé dans le cas de la céramique Nd100 ferroélectrique [5], et reporté dans la thèse de Marjorie Albino sur le système NbTa [4] mais vraisemblablement absente dans la solution solide PrNd [1]. Cette signature est particulièrement visible sur les pertes des composés relaxeurs, présentée dans la figure III.13.

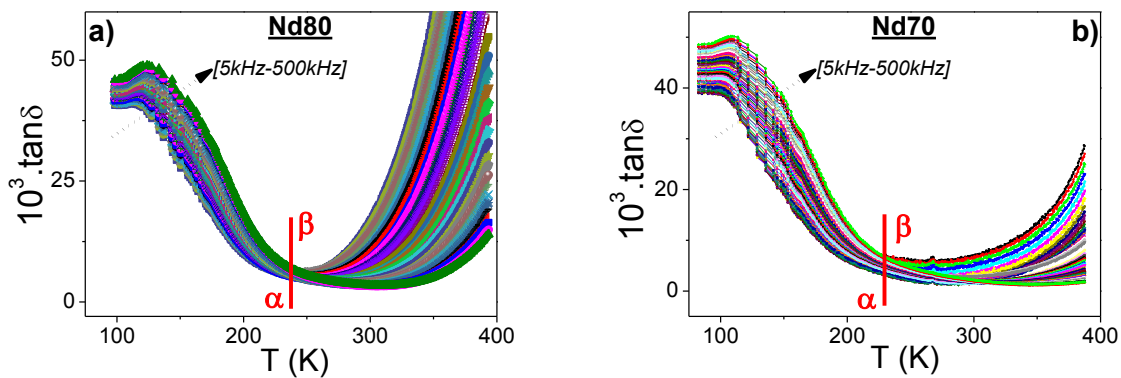


Figure III.13 : Pertes diélectriques en température de Nd80 (a) et Nd70 (b) et mise en évidence d'un croisement haute-basse fréquence caractéristique d'une transition α - β commensurable-incommensurable.

Dans l'étude précédemment citée [11], la température de croisement α - β est interprétée comme une transition de phase modulée incommensurable-commensurable en refroidissement. Bien que la structure incommensurable à l'ambiante ait été résolue en 3+2D par Graetsch et al. [12, 13] par diffraction des rayons X sur monocristal (travaux amorcés durant cette thèse sur des cristaux TTB lanthane, *Cf.* Chap. II), aucune preuve formelle n'a cependant été avancée concernant une éventuelle transition incommensurable-commensurable à basse température. Ce point ne pourra être discuté que dans le cadre d'un suivi en température de la structure, par exemple en microscope électronique à transmission (MET).

La présence de modulations incommensurables dans des monocristaux relaxeurs de la famille $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ a déjà été prouvée, dans le présent travail dans le cas de $\text{Ln} = \text{La}$ (croissance par fusion de zone en four à image, Chap II) et par M. Albino et al. dans le cas de $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ [10]. A ce stade de l'étude, on suppose simplement que toutes les compositions sont de symétrie quadratique et peut-être modulées (commensurable ou incommensurable), conformément aux études précédentes sur poudres et monocristaux en DRX et diffraction neutronique [4].

Ces données diélectriques nous permettent d'ores et déjà de tracer le diagramme de phase diélectrique de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$, où le taux de substitution x varie de 1 à 0,6 (Figure III.14).

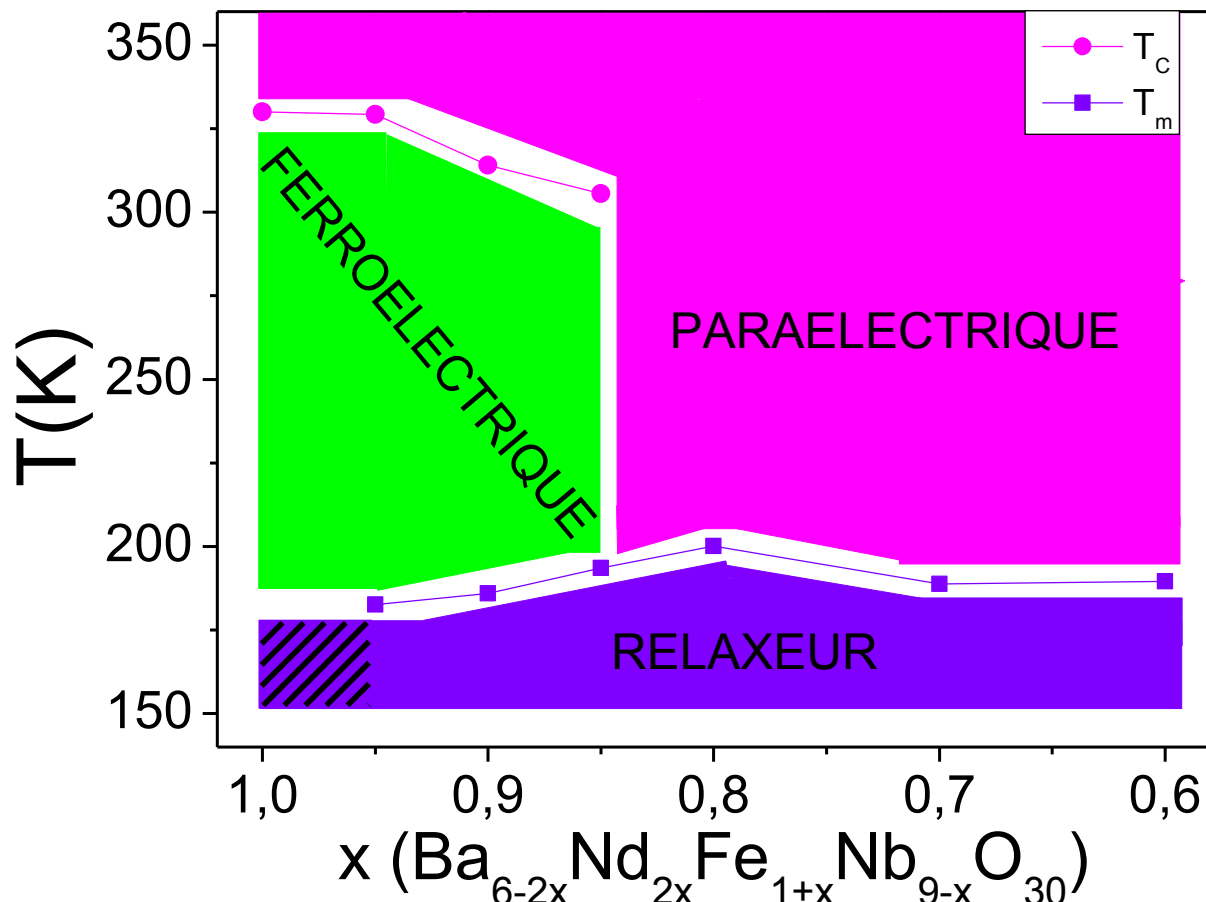


Figure III.14 : Diagramme de phase diélectrique avec variation des températures de transitions diélectriques, T_C , T_m (10kHz) en fonction du taux de substitution x , bornant les zones d'existence des états relaxeur, ferroélectrique et paraélectrique. *A noter simplement que le doute sur la transition ferroélectrique de Nd80 nous a poussés à ne pas l'intégrer dans ce diagramme de phase. De plus la zone hachurée dans la zone relaxeur pour $x=1$ traduit sa non-observation dans le profil en température de sa partie réelle de la permittivité diélectrique.*

Il existe deux domaines distincts dans ce diagramme de phase : jusqu'à la composition $x=0,85$ incluse et au-delà de cette composition.

- Pour les compositions allant de $x=1$ à 0,80, l'étendue du domaine ferroélectrique diminue quand x diminue. En effet, la température de transition ferroélectrique (T_C) chute quand la température de transition relaxeur (T_m) augmente. La diminution de T_C était inattendue : on substitue du fer par du niobium, ferroélectriquement actif, qui renforce l'ordre polaire à longue distance (*i.e.* ferroélectrique). Son extinction ainsi que l'augmentation de T_m reste inexpiquée.
- Pour les compositions $x=0,7$ et 0,6, on observe une décroissance de la température de transition relaxeur.

C'est ce dernier point qui est finalement le plus digne d'intérêt. En effet la courbe $T_m=f(x)$ n'est pas linéaire, mais présente un maximum, comme cela a été observé dans la solution solide NbTa [4]. Or une « linéarité » de la courbe $T_m=f(x)$ a été observée sur le système PrNd [1] et rapprochée des diagrammes de phase des verres de spin et des théories qui font consensus en découlant. Ainsi, en 2010, Stephanovich *et. al* ont assimilé l'état basse température à un verre dipolaire, et l'état intermédiaire à un mélange ferroélectrique-verre dipolaire (Figure III.15) [14]. La séquence de transitions de phase qui amène une composition donnée, au refroidissement, d'un état paraélectrique désordonné à un état ferroélectrique ordonné et finalement à un état basse température à nouveau désordonné, est alors qualifiée de ré-entrante. Il semble cependant délicat, dans les solutions solides Ndx et NbTa, d'expliquer l'évolution de la courbe $T_m = f(x)$ en considérant l'état basse température comme un verre dipolaire, car il faudrait alors relier celle-ci au désordre engendré par la substitution chimique, et justifier que celui-ci n'évolue pas linéairement.

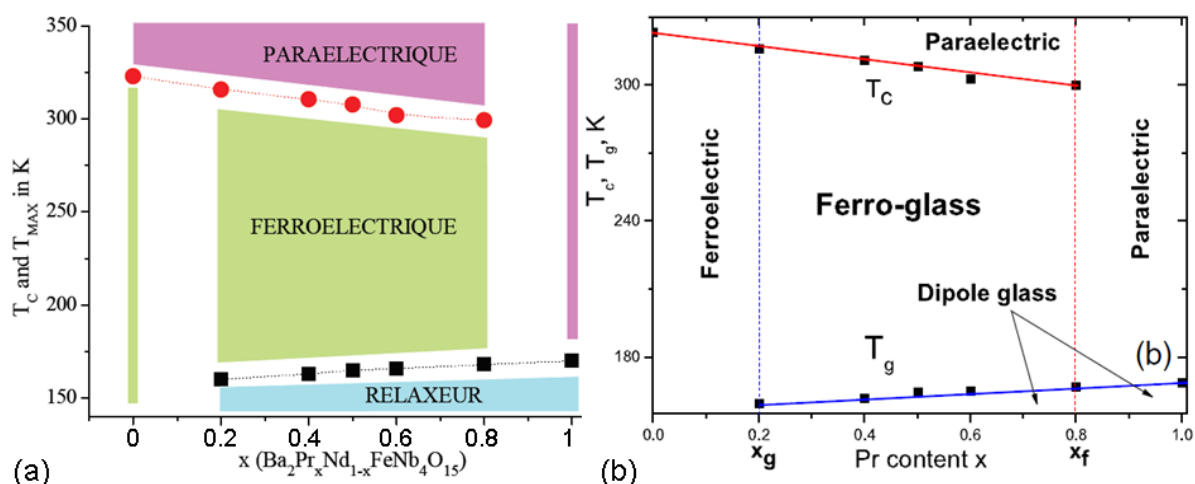


Figure III.15 : Diagrammes de phases ferroélectrique du composé $\text{Ba}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$, a) tel que proposé par Castel *et. al* [1] et b) dans l'hypothèse [14] d'un état basse température de type verre dipolaire

L'étude de cette solution solide Ndx d'un point de vue diélectrique nécessite de son côté l'analyse coordonnée des deux types de substitutions, celle du néodyme par le baryum dans les sites carrés, celle du fer par le niobium dans les sites octaédriques. Si cette seconde substitution est cohérente avec la diminution de la T_C par introduction progressive d'ion ferroélectriquement actif (Nb^{5+}), elle n'explique en rien la disparition de la ferroélectricité. Ainsi, par analogie avec la cristallographie de la solution solide où le rayon moyen de(s) atome(s) en site carré semble être le paramètre directeur, nous proposons une interprétation où la disparition de la ferroélectricité semblerait donc liée au rayon moyen de l'atome en site carré.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution des maximums des parties réelles de la permittivité diélectrique aux différentes transitions, et à leur évolution avec la composition.

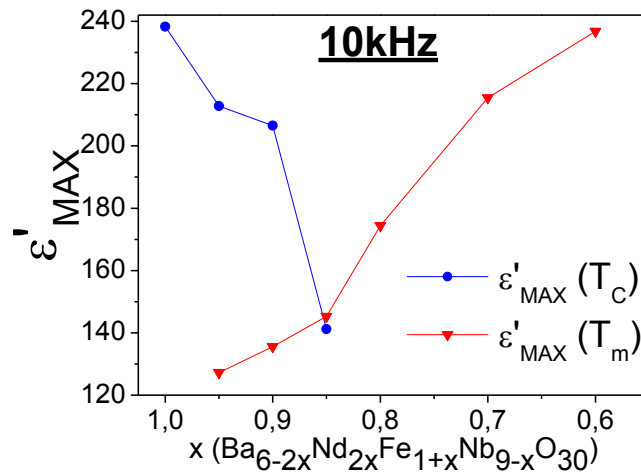


Figure III.16 : Evolution du maximum de permittivité à la T_C et à la T_m à 10kHz.

L'évolution des maximums de permittivité en fonction de la composition témoigne d'un transfert d'amplitude (donc probablement un transfert de polarisation) de la transition ferroélectrique vers la transition relaxeur dans la région du crossover. Ce transfert semble cependant incomplet à l'amorce de disparition de la ferroélectricité ($x = 0,85$), et ce n'est que pour $x=0,6$ que l'amplitude de la transition relaxeur est comparable à l'amplitude de la transition ferroélectrique pour $x=1$. Les travaux sur la substitution du niobium par le tantale [4] ont montré un crossover similaire mais en revanche une baisse systématique du maximum en permittivité avec l'accroissement de la teneur en tantale. Dans ce cas-là, la disparition de la ferroélectricité semblerait être due à la simple substitution du niobium par le tantale, entraînant une augmentation constante de la covalence moyenne des liaisons métal-oxygènes dans les octaèdres et une rigidification du réseau cristallin.

Dans notre cas, la complexité du schéma de substitution ne permet pas une comparaison directe des deux systèmes. En poussant le raisonnement encore plus loin on peut même écrire, à l'inverse, vu que l'on agit peu sur les sites octaédriques, qu'il n'est pas surprenant d'observer après la disparition de la ferroélectricité l'augmentation de l'intensité de la transition. La formation de nano-régions polaires serait peu affectée par les substitutions, et de plus ces nano-régions polaires s'enrichissent sensiblement en niobium, ce qui pourrait expliquer l'accroissement de la permittivité pour $x < 0,85$.

Si les mesures diélectriques en température ont révélé des signatures caractéristiques d'un crossover ferroélectrique-relaxeur, il est néanmoins indispensable d'effectuer des mesures d'hystérèses ferroélectriques dans les 3 domaines relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique pour vérifier la nature des transitions pour les faibles taux de substitution et sonder l'évolution de la polarisation en fonction de la composition et de la température.

III.2.2 Cycles d'hystérèses ferroélectriques

Les mesures de cycles d'hystérèses ferroélectriques ont été réalisées sur un montage Tower-Sawyer, et leur principe ainsi que leur déroulement est décrit dans l'annexe A.6.1. Avant toute mesure polarisation-champ électrique, une vérification systématique de la validité du cycle de courant $I=f(E)$ a été faite (Figure III.17). Ici, une saturation apparaît (I décroît quand E augmente) et confirme ainsi le caractère ferroélectrique des cycles de polarisation observés. L'examen des cycles de courant permet par ailleurs de réaliser une compensation physique (par des capacités et résistances ajustables) des contributions parasites perturbant la mesure.

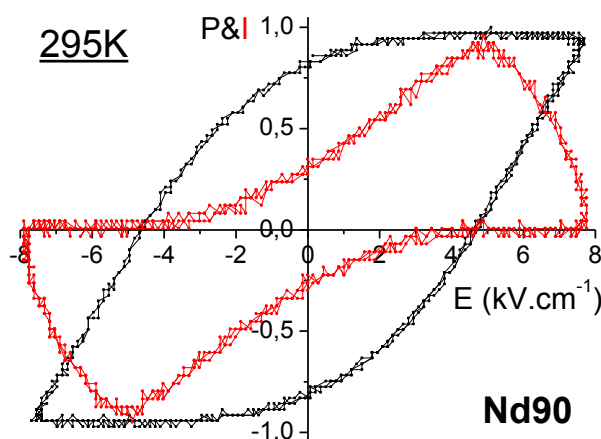


Figure III.17 : Cycles de polarisation (noir) et de courant (rouge) normalisés en fonction du champ électrique à 295K pour le composé Nd90

Les premiers résultats ont été obtenus sur les céramiques à la température ambiante, sans traitement thermique préalable. On pouvait légitimement s'attendre à ce que les céramiques de composition $x=0,95$, $0,90$ et $0,85$ présentent des cycles ouverts ferroélectriques. Or celles-ci révèlent un comportement strictement paraélectrique, avec une évolution linéaire de la polarisation avec le champ électrique. En réchauffement (Figure III.18), après être descendu à 90K environ, on obtient par contre des cycles ouverts pour les trois compositions à 240K et 300K (juste pour Nd95 et Nd90 dans ce dernier cas). avec une intensité bien plus forte pour $x=0,95$. C'est un premier indice de l'existence d'une cinétique complexe (*a minima*) de ces matériaux.

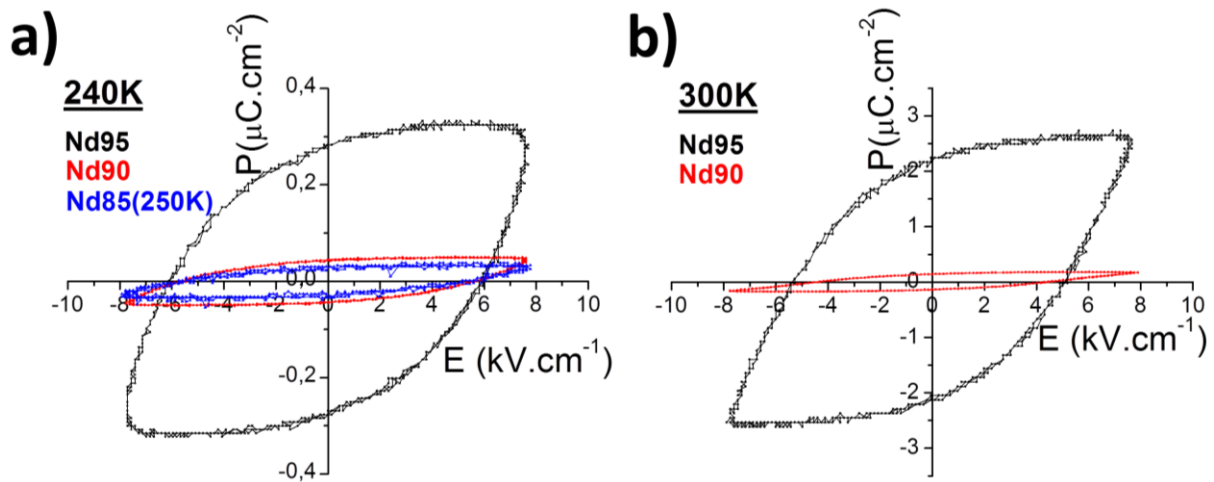


Figure III.18 : Cycles d'hystérèses à 240K (a) et 300K (b) des composés Nd95, Nd90 et Nd85 (seulement 240K).

Pour le composé Nd90, nous avons mesuré un cycle tous les 5K environ en réchauffement de 170K à 360K (Figure III.19) afin de tracer le profil en température de la polarisation rémanente et du champ coercitif. Ce sont des données peu répandues dans la littérature pour les systèmes autres que pérovskites, et qui se sont révélées particulièrement instructives. A noter que la régulation en température dans la région [240-350K] est particulièrement délicate dans nos conditions expérimentales et que des décalages entre la température réelle de l'échantillon et celle mesurée dans l'enceinte sont envisageables.

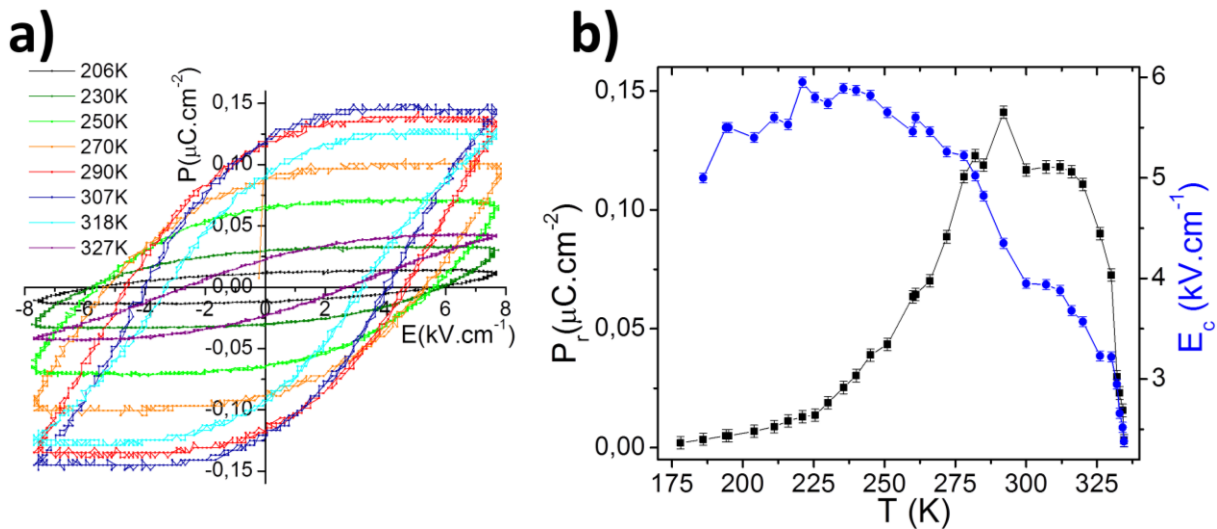


Figure III.19 : Composé Nd90 : a) Cycles d'hystérèses ferroélectriques en température en réchauffement ($2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) ; b) Evolution de la polarisation rémanente et champ coercitif en fonction de la température.

A noter tout d'abord que les composés Nd95 et Nd85 ont pu être mesurés, et présentent bien des cycles ouverts jusqu'à leur T_C respectives. Pour des raisons différentes, respectivement une régulation thermique extrêmement instable et un claquage de la céramique

en cours de mesure, nous ne sommes cependant pas en mesure de tracer les courbes P_r et E_C en fonction de la température pour ces deux compositions.

La polarisation rémanente atteint un maximum avant la T_c , puis décroît très rapidement après celle-ci, ce qui était attendu. Elle est faible (quelques dixièmes de $\mu\text{C.cm}^{-2}$) et difficile à mesurer car proche de la limite de détection de l'appareil de mesure. On observe aussi des champs coercitifs plus élevés à basse température ($T < 280\text{K}$) et qui diminuent progressivement lorsque la température augmente. C'est un comportement attendu pour un ferroélectrique, et directement relié à la mobilité des murs de domaines dans le matériau, qui augmente naturellement avec la température.

Cependant, comme on peut le voir sur la figure III.19, il a été impossible d'obtenir des cycles dans la phase « basse température » relaxeur (pour les composés Nd95 & Nd85 présentant le crossover également). C'est, de prime abord, une différence notable avec les systèmes pérovskite présentant le crossover, où il est possible d'observer des cycles ferroélectriques dans l'état basse température [15]. Le même phénomène a également été observé pour le TTB néodyme pur ($x=1$) [5], ce qui renforce l'hypothèse d'une transition à basse température, mais également au sein de la solution solide NbTa [4]. De même, aucun cycle n'a pu être mesuré avec les céramiques relaxeurs, et ce malgré des champs électriques appliqués deux fois plus importants, jusqu'à 16kV.cm^{-1} ($x \leq 0,80$), que ce soit dans l'état basse température ou paraélectrique. Cela implique soit un champ électrique de mesure trop faible, par rapport au champ coercitif ainsi trop élevé, soit l'impossibilité d'induire un état ferroélectrique par alignement des dipôles. En effet, Dans les relaxeurs « canoniques » [16], l'application d'un champ électrique suffisant engendre un état ferroélectrique par alignement forcé des différents dipôles présents dans les nano-régions polaires (ce qui n'est pas le cas de nos matériaux). Nous devons enfin remarquer que dans l'état basse température, les céramiques avec et sans crossover présentent des profils similaires, c'est-à-dire sans ouverture du cycle $P=f(E)$. Il sera donc très important d'obtenir des monocristaux exploitables (peu conducteurs), ou des céramiques encore plus denses ou amincies pour réaliser des mesures complémentaires et déterminer formellement le comportement de la polarisation à basse température.

Une ultime possibilité serait simplement que cet état relaxeur ne correspond à aucun modèle déjà développé par la communauté scientifique. Ses liens vraisemblables avec l'existence d'une modulation structurale pourraient en être la cause.

On peut également s'intéresser à la dépendance en température de la polarisation rémanente avec celle de la partie réelle de la permittivité diélectrique (Figure III.20). Pour une plus grande cohérence, nous avons choisi la fréquence la plus basse et la moins bruitée pour la mesure de la permittivité en température (ici 600Hz), car les cycles d'hystérèses sont réalisés à une fréquence faible ($< 100\text{Hz}$).

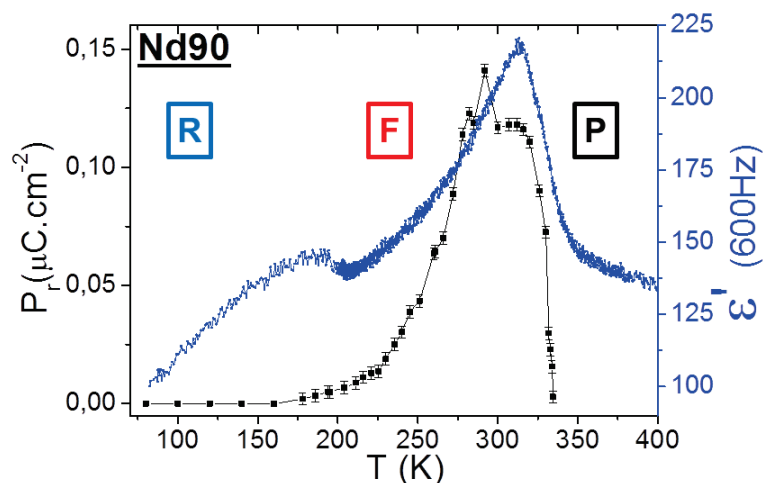


Figure III.20 : Evolution en température de la polarisation rémanente et la partie réelle de la permittivité diélectrique à 600Hz du composé Nd90.

Déjà évoqué plus tôt, ce schéma relationnel confirme bien que l'apparition de cycles se fait à partir de la transition basse température vers ferroélectrique. Le domaine de température au sein duquel la polarisation est non nulle recouvre par ailleurs remarquablement bien celui situé entre la "fin" de la transition relaxeur vers 200K et la "fin" de la transition ferroélectrique vers 330K. Comme dans tous les ferroélectriques, des cycles d'hystérèses ferroélectriques sont obtenus pendant 10-15K après la température de Curie T_C . On voit donc par cette comparaison que les évolutions thermiques de la permittivité et de la polarisation sont très cohérentes. Le large domaine de température associé à la transition ferroélectrique, par contre, est peut-être lié à la cinétique particulière de la transition ferroélectrique.

Par ailleurs, l'absence d'hystérèse ferroélectrique dans l'état basse température, incite à approfondir la caractérisation de l'état basse température jusque-là décrit comme relaxeur.

III.2.3 Caractérisations diélectriques supplémentaires

Dans le but d'enrichir cette étude électrique, nous avons entrepris des mesures diélectriques sur céramiques polarisées, ainsi que des mesures pyroélectriques et piézoélectriques. La méthode de polarisation des céramiques, indispensable à ces trois caractérisations, est décrite en annexe A.6.2. S'il sera important de confirmer l'existence d'un état ferroélectrique, ces mesures doivent aussi servir à la caractérisation plus fine de l'état basse température.

III.2.3.1 Mesures diélectriques sur céramiques polarisées

Les mesures d'hystérèses ferroélectriques nous ont montré qu'aucun cycle ne peut être obtenu dans la phase relaxeur (jusqu'à 12kV.cm^{-1} de champ électrique appliqué, limite due au claquage des céramiques à de plus forts champs). En d'autres termes, polariser ces céramiques dans ces conditions n'induit aucun ordre polaire à longue distance. Ainsi, après une telle polarisation, on s'attend à ce que les mesures diélectriques ne montrent aucun changement par rapport aux mesures initiales, hors polarisation, au moins dans cette phase basse température (Figure III.21).

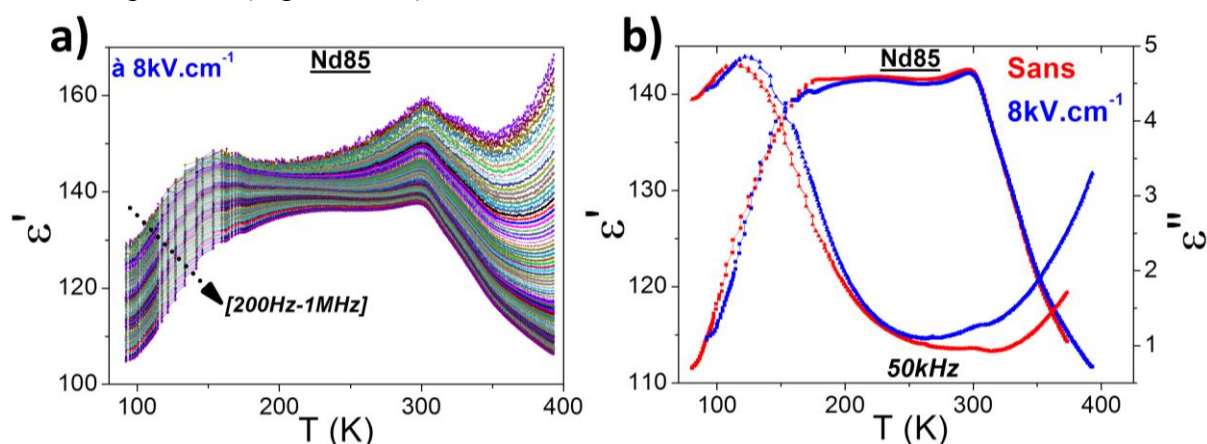


Figure III.21 : a) : mesure diélectrique sur une céramique polarisée ($x=0,85$) ;
b) : Comparaison des mesures diélectriques en réchauffement sur céramiques polarisées (bleu) réalisée dans la continuité d'une mesure sans polarisation (rouge) à $2\text{-}3\text{K.min}^{-1}$.

L'anomalie basse température ne semble pas significativement affectée par la polarisation, dans sa partie réelle ou imaginaire, dans son intensité, sa position ou sa dépendance en fréquence. Le léger décalage observé dans la partie réelle et imaginaire de 110 à 130 K est attribué à des températures de début d'expérience légèrement différentes. On observe aussi que le maximum en permittivité réelle correspondant à la transition ferroélectrique n'est pas du tout affecté. Ce dernier point contredit fortement la théorie alternative de Stephanovich [14], car en appliquant un champ, on s'attend, dans le cas d'un mélange ferro-verre dipolaire, à un renforcement de l'ordre polaire du à l'alignement, forcé par le champ électrique, de certains dipôles autrement désordonnés et donc une baisse de la T_C . Or ce n'est pas le cas ici.

III.2.3.2 Mesures pyroélectriques et piézoélectriques

Les techniques expérimentales concernant les mesures pyroélectriques et piézoélectriques sont décrits dans les annexes A.6.3 et A.6.4.

- Mesures pyroélectriques

Des mesures de pyrocourant on extrait le coefficient pyroélectrique p et la polarisation rémanente P_r , celle-ci étant à comparer avec celle calculée par le biais des mesures de cycles d'hystérèses. Les calculs de conversions sont donnés dans la partie I.1.1.3.

Nos céramiques étant peu conductrices, des mesures pyroélectriques sont envisageables. La capacité qu'un matériau a, ou pas, à exhiber une réponse pyroélectrique non nulle permet de confirmer la présence de régions polarisées dans des échantillons considérés comme des ferroélectriques classiques ou relaxeurs. A noter que ce type de mesure requiert une rampe thermique élevée (2 à 5K.min^{-1}). Ainsi selon l'efficacité de la thermalisation lors de ces mesures, on peut enregistrer un écart significatif (5 à 10K maximum) sur les températures de transition par rapport aux mesures diélectriques.

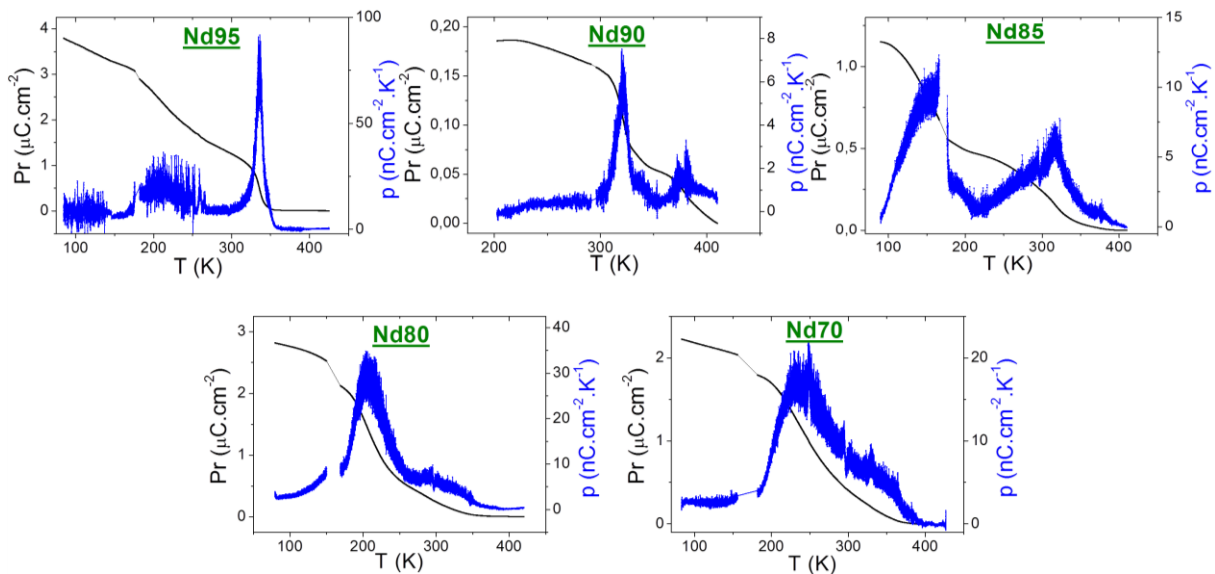


Figure III.22 : Dépendance en température [90-420K] de la polarisation P_r et du coefficient pyroélectrique p pour toutes les compositions. *A noter que la mesure de Nd90 à basse température étant extrêmement bruitée n'est présentée que de 200 à 420K, tandis que certaines portions très bruitées ont été retirées d'autres mesures. Les signaux vers 380K sont attribués à un phénomène extrinsèque non identifié.*

Sur le composé Nd95, on observe un pic parfaitement défini à la transition ferroélectrique-paraélectrique, et un signal très large à basse température qui semble pouvoir être associé à la transition relaxeur. Les pics observés aux environs de 220K pour les compositions $x = 0,70$ et $x = 0,80$ sont semblables et attribuables à la transition relaxeur (compte-tenu de la signature diélectrique de la composition $x = 0,70$). On peut remarquer la largeur très importante (et similaire) de ces pics (la ligne de base n'est rejointe qu'à 350K), et le niveau de bruit important pour ces anomalies (à relier au maximum de p envisagé pour $x = 0,95$). Dans les deux cas les températures relevées des maxima de ces anomalies pyroélectriques sont similaires à celles mesurées en mesures diélectriques, à 5-10K près.

Le point intéressant de ces mesures pyroélectriques est aussi de délimiter le domaine de crossover dans le diagramme de phase ferroélectrique de cette solution solide. Par exemple, sur le composé Nd80 que nous considérons présenter une transition ferroélectrique, il reste délicat de conclure sur la base des mesures pyroélectriques. Si un pyrocourant non nul est détecté sur une large gamme de température (270-350K), l'absence de pic bien défini empêche d'affirmer qu'il existe une composante ferroélectrique autour 300K, même d'intensité faible. Nous continuerons cependant à considérer que la limite du crossover relaxeur-ferroélectrique se situe à cette composition et non pas à $x=0,85$.

Les polarisations calculées sont de l'ordre du $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$, comme déjà observé dans la littérature sur d'autres TTB mixte oxyde/fluorures à base de potassium [17]. Les différences entre ces polarisations et celles déterminées grâce aux cycles ferroélectriques peuvent s'expliquer par le rapport signal sur bruit plus faible pour les mesures pyroélectriques, très bruitées. La valeur de la polarisation diminue avec la substitution, comportement déjà observé sur la solution solide NbTa présentant également le crossover [4]. La grandeur fondamentale étant le coefficient pyroélectrique, il est intéressant d'en observer l'évolution dans la solution solide.

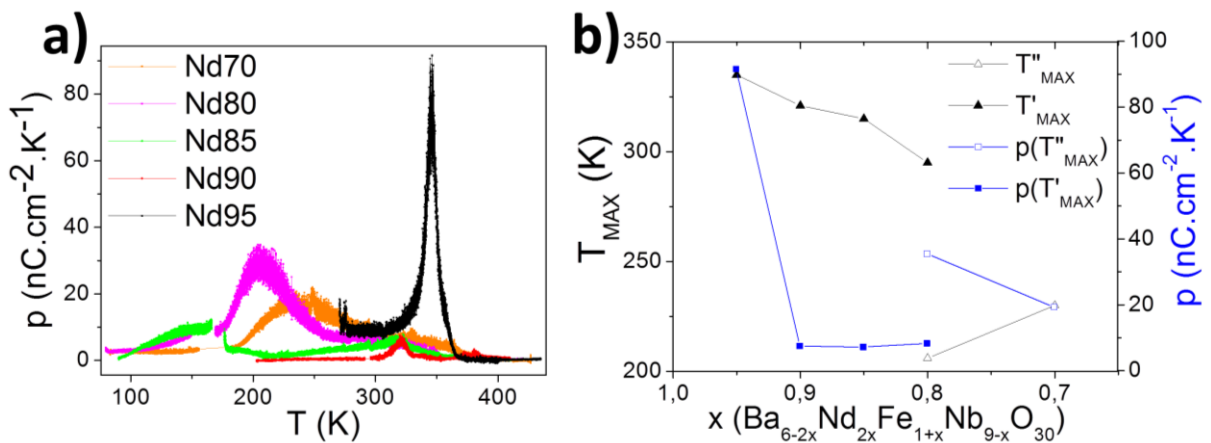


Figure III.23 : a) Coefficient pyroélectrique en fonction de la température pour les compositions entre $x=0,95$ et $0,70$ b) dépendance en composition des températures des maxima de p (T' : transition ferro ; T'' : transition relaxeur) et valeurs du coefficient pyroélectrique

La baisse drastique du coefficient pyroélectrique entre les échantillons Nd95 et Nd90 est cohérente avec la diminution de la polarisation mise en évidence par les cycles ferroélectriques. Un tel comportement a de plus déjà été observé dans d'autres systèmes notamment $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ [4]. Son signe, toujours positif, est la signature d'un phénomène de dépolarisation, commun aux échantillons présentant le crossover relaxeur-ferroélectrique et aux purs relaxeurs. Dans ce dernier cas, cela confirme notamment que la transition à basse température est associée à une polarisation, dont on ne connaît néanmoins pas l'origine. Celle-ci est probablement structurée à courte portée (ordre à courte distance), comme en atteste la dispersion en fréquence des mesures diélectriques. On peut enfin indiquer que dans l'hypothèse d'un état basse température de type verre dipolaire, aucune anomalie pyroélectrique n'est attendue, et nos résultats soutiennent donc l'hypothèse d'un état relaxeur.

- Mesures piézoélectriques

Les mesures d'hystérèses ferroélectriques exhibent un comportement paraélectrique à basse température, quand les mesures pyroélectriques et diélectriques vont dans le sens d'un état relaxeur. L'intérêt de la piezoélectricité est d'identifier une résonance éventuellement associable à l'état relaxeur, mais non attendue dans le cas d'un verre dipolaire.

Si les mesures diélectriques et pyroélectriques ont exhibé une séquence de transition relaxeur-ferroélectrique-paraélectrique (pour $x > 0,8$), il a été impossible, contrairement aux autres TTB niobates relaxeurs tel le CBN28 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [18], d'obtenir des cycles d'hystérèses dans la phase relaxeur (on pourrait même penser à une phase paraélectrique). Cette dernière observation, contradictoire avec le comportement usuel des relaxeurs, laisse toujours planer un doute sur la réalité de la phase relaxeur à basse température. C'est pourquoi nous avons entrepris des mesures piézoélectriques sur les quatre céramiques exhibant le crossover, *i.e.* Nd95, Nd90, Nd85 et Nd80.

Chaque céramique a été polarisée sous un champ électrique de 8kV.cm^{-1} au cours d'un refroidissement de 400K à 80K dans un bain d'azote liquide. Une fois la température stabilisée ($\sim 15\text{min}$), on supprime le champ électrique et on recherche une résonance piézoélectrique. Sur de telles céramiques, denses et de dimension réduites (environ 8mm de diamètre et 1mm d'épaisseur), on attend le mode de résonance en épaisseur pour des fréquences $f > 1\text{MHz}$ (donc difficilement mesurable sur nos équipements) et les modes de résonance transversaux pour des fréquences de quelques centaines de kHz. Ces derniers sont détectables à 80K sur les céramiques Nd95 et Nd90 dans la gamme de fréquence [510-520kHz], comme ils l'avaient été sur l'échantillon Nd100 [4]. Cela confirme un peu plus le comportement relaxeur à basse température, puisqu'aucune résonance n'est attendue d'un échantillon de type verre dipolaire ou même paraélectrique.

Nous avons étudié la dépendance en température de ce signal piézoélectrique sur la céramique Nd95 de 80 à 350K (une mesure fiable n'a pu être réalisée que pour cette composition). Les spectres d'admittance complexe à différentes températures sont présentés dans la figure III.24 ci-dessous.

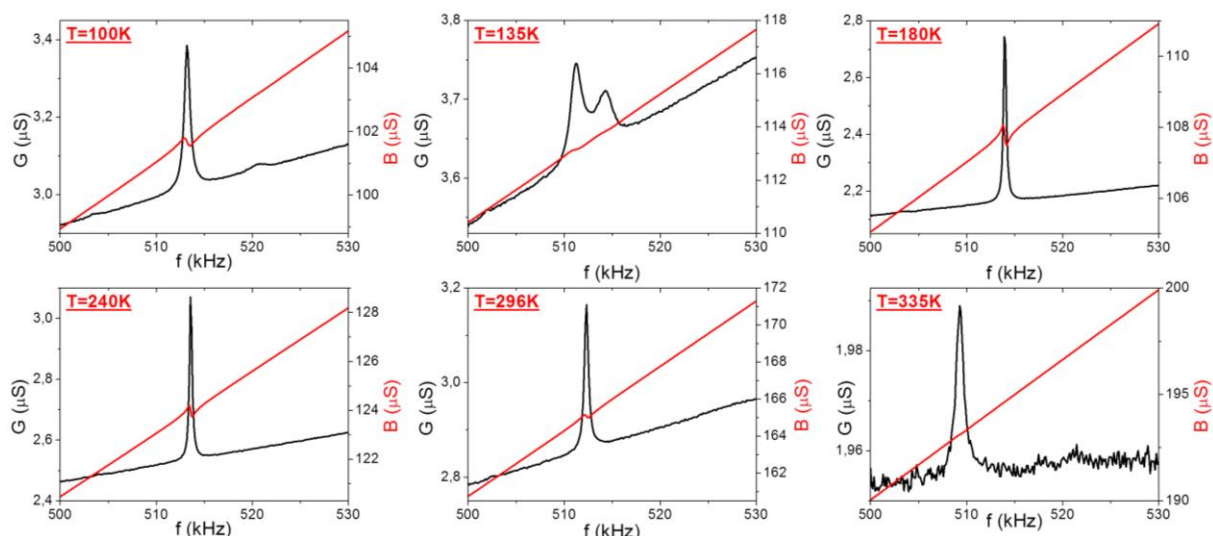


Figure III.24 : Spectres de conductance G et de susceptance B à différentes températures de la céramique Nd95

Au premier abord, on observe deux signaux bien visibles sur les spectres de conductance à 100K et 135K. Les températures d'apparition et/ou disparition de ces signaux permettent de les attribuer à la phase relaxeur, pour le signal observé à la plus basse fréquence à 100 et 135 K, et à la phase ferroélectrique pour le signal observé à plus haute fréquence à 100 K et persistant jusqu'à T_C . Le signal le moins intense (ferroélectrique) se rapproche du signal relaxeur à partir de 135K puis un transfert d'intensité s'opère pour laisser place à l'unique résonance ferroélectrique. Cette dernière s'estompe progressivement à partir de 270K pour finalement disparaître aux alentours de la T_{C-M} . Le tracé de l'évolution en température de la conductance (Figure III.25) illustre ces observations.

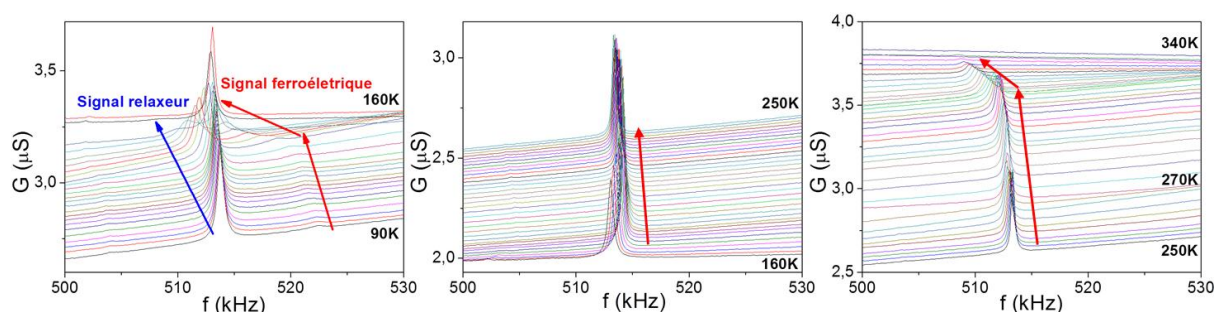


Figure III.25 : Spectres de conductance en température de la céramique Nd95 pour les gammes [90-160K], [160-250K] et [250-340K] respectivement de gauche à droite.

On se doit aussi de noter, à l'instar des travaux de thèse de Marjorie Albino [4], une légère dissociation de pic vers 200K presque invisible ici. Cette observation sera mieux visible commentée dans le chapitre IV (Cf. Chap IV) sur la solution solide NdCe.

L'observation d'une résonance piézoélectrique renforce l'hypothèse d'une phase basse température de type relaxeur, qui présente une résonance piézoélectrique spécifique. On observe de plus une résonance piézoélectrique, qui semble se différencier de la précédente, jusqu'à la transition ferroélectrique, ce qui confirme (si besoin en était à ce stade de l'étude), l'existence d'une phase ferroélectrique.

III.2.4 Cinétique de la transition paraélectrique-ferroélectrique

Comme on l'a déjà évoqué plus tôt dans le chapitre, plusieurs observations mettent en évidence une cinétique spécifique de la transition ferroélectrique. Cela pourrait être associé à l'existence de modulations incommensurables dans l'état ferroélectrique, qui peuvent provoquer des hystérèses thermiques conséquentes [19]. Ainsi la transition ferroélectrique-paraélectrique, telle que décrite jusqu'ici, est particulière. On a vu que la mesure de cycles d'hystérèses ferroélectriques sur les échantillons Nd95, Nd90 et Nd85, ferroélectriques possédant le crossover, sans traitement thermique au préalable ou au repos depuis un certain temps (>2 mois) traduisent un état purement paraélectrique (linéarité et non ouverture de cycle). Nous avons également mesuré un cycle à 300K en réchauffement après être descendu à 80K et obtenu un cycle d'hystérèse bien ouvert, traduisant un état ferroélectrique incontestable. Dans le but de compléter ces observations, valables pour d'autres systèmes basés sur des niobates de terre rare de structure TTB, nous avons ainsi mesuré des cycles à 300K après la mesure en réchauffement et le passage dans l'état paraélectrique au-delà de 340K (Figure III.26).

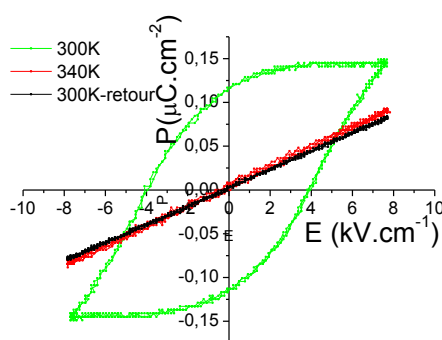


Figure III.26 : Cycles d'hystérèses ferroélectriques à 300K (vert) → 340K (rouge) → 300K (noir) du composé Nd90.

En effet, lorsque l'on dépasse la T_C , ici à 340K, on observe une réponse linéaire, confirmant l'état paraélectrique. Et lorsque l'on revient à 300K et que l'on mesure, on obtient

la même signature paraélectrique. Cette observation est le premier indice tangible d'une hystérèse thermique de la transition ferroélectrique.

De plus, une autre singularité, issue d'une mesure diélectrique défailante (rampe thermique programmée à $4\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ au lieu de $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$), est apparue. En effet, on peut ainsi voir une autre anomalie entre la réponse relaxeur et ferroélectrique pour le composé Nd85 lorsque l'on change la rampe thermique de mesure de $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ à $4\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure III.27).

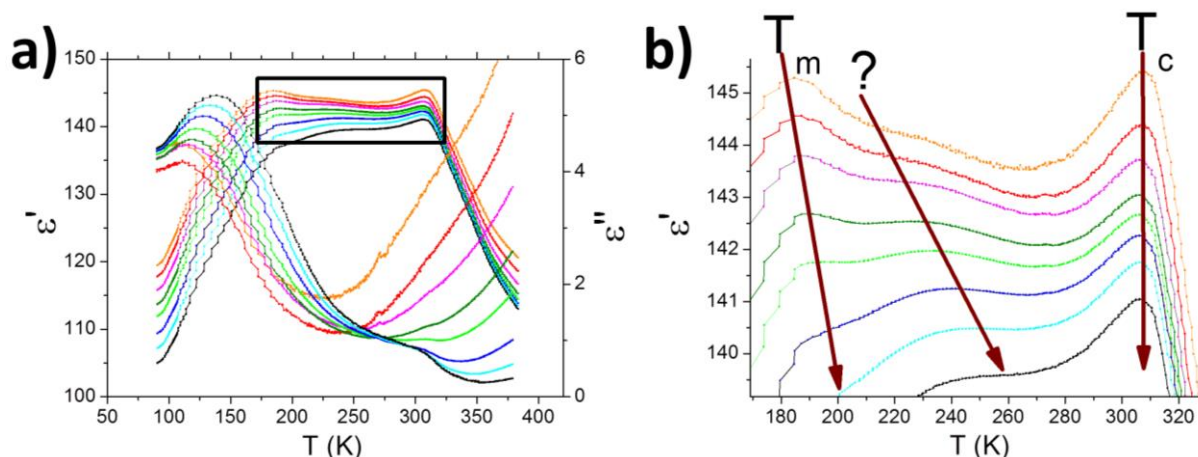


Figure III.27 : Mesures diélectriques du composé Nd85 à $4\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ à 8 fréquences ($1\text{kHz} < f < 400\text{KHz}$) a) Dépendance en température de la permittivité réelle et imaginaire b) Zoom de la permittivité réelle entre 170K et 330K.

A première vue cette anomalie est dépendante de la fréquence, même si la dispersion diélectrique observée pourrait trouver son origine dans la proximité de l'anomalie relaxeur. Il a néanmoins été impossible de réaliser des ajustements d'Arrhenius ou Vogel-Fulcher car les maxima de la partie réelle sont difficiles à indexer étant donné leur très faible amplitude. Pour aller plus loin, nous avons réalisé des mesures en refroidissement pour ce composé dans un premier temps (Figure III.28).

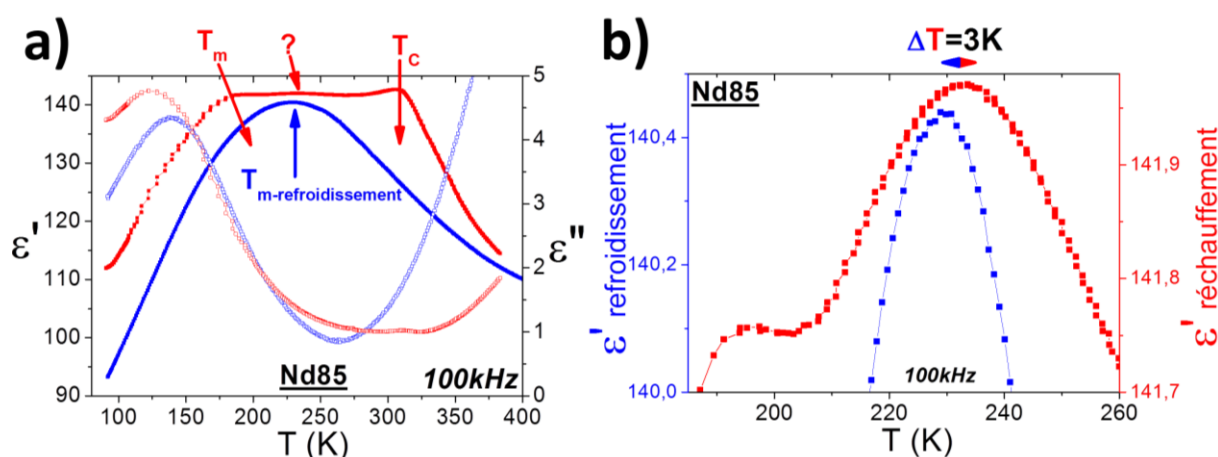


Figure III.28 : Permittivité réelle et imaginaire en réchauffement (rouge) et refroidissement (bleu) non zoomé (à gauche) et zoomé (droite) du composé Nd85 à 100kHz. Les mesures en refroidissement et réchauffement ont été réalisées indépendamment et à respectivement $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ et $4\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

La mesure en refroidissement arbore un seul pic relaxeur (aussi visible sur la figure III.29 un peu plus loin et à différentes fréquences), et aucune autre contribution ne semble décelable sur la partie réelle ou imaginaire. Ce pic unique coïncide presque parfaitement ($\Delta T < 5\text{K}$) avec le pic intermédiaire de la mesure en réchauffement. Si une troisième anomalie a parfois été reportée dans la littérature [11], son association éventuelle avec un effet cinétique n'a jamais été mentionnée. Il est clair, maintenant, qu'une cinétique complexe, sensible à l'amplitude et au sens de la rampe thermique, est en jeu.

Mettre en relief ce phénomène peut aussi être fait en balayant une large gamme de rampes de mesure, ce qui n'a pas été fait pour cette solution solide mais sera présenté dans le chapitre IV (substitution néodyme/cérium).

Un regard attentif sera aussi porté sur l'évolution de la réponse relaxeur entre le réchauffement et le refroidissement et donnera d'autres indices sur la dualité relaxeur/verre dipolaire, notamment liés au vieillissement et à l'histoire thermique de chaque échantillon.

III.2.4.1 Mesures en refroidissement

Les mesures diélectriques présentées ci-dessous ont été réalisées entre 420K et 90K, avec une rampe thermique de $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Ne sont présentées que les compositions de $x=1$ à $x=0,85$ car ce sont les seules à exhiber des réponses diélectriques différentes en réchauffement et en refroidissement. Le cas limite de $x=0,80$ sera discuté indépendamment. De même pour les composés Nd70 et Nd60.

- Cas des composés ferroélectriques

Les mesures diélectriques en refroidissement sont présentées dans la Figure III.29.

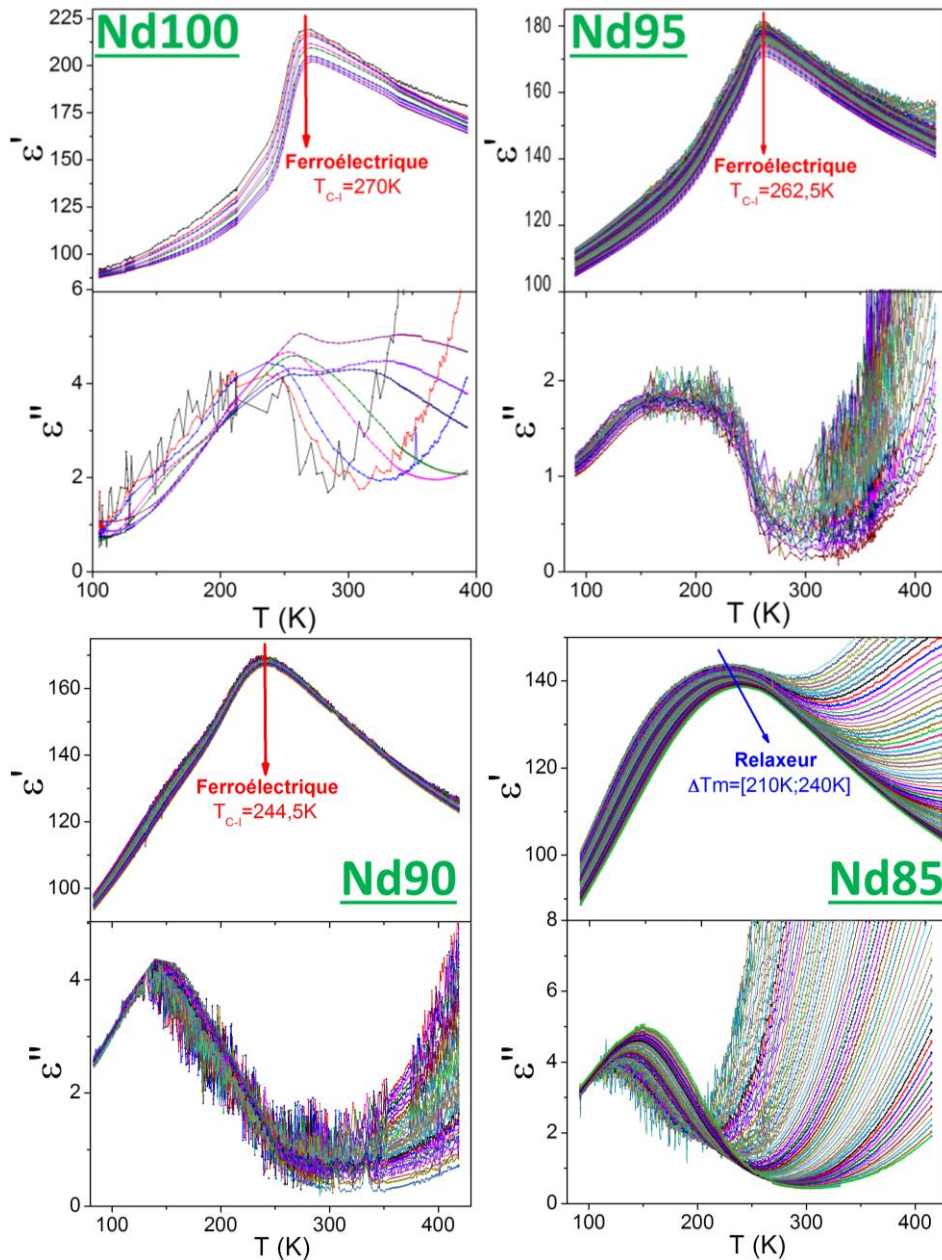


Figure III.29 : Partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en refroidissement sur la gamme de fréquence $500\text{Hz} < f < 1\text{MHz}$ pour les compositions $x=1$ à $0,85$.

L'évolution de la partie réelle sur ces quatre compositions est remarquable : pour le composé Nd100 la transition ferroélectrique-paraélectrique est très bien dessinée et présente un léger caractère diffus. Le composé Nd85 est quant à lui parfaitement relaxeur, avec une dépendance en fréquence marquée. Les compositions intermédiaires $x=0,95$ et $0,90$ révèlent la tendance du passage de ferroélectrique à relaxeur : le domaine de température associé à la transition ferroélectrique-paraélectrique s'élargit, puis la dépendance en fréquence apparaît pour $x=0,85$.

Quand on regarde de plus près la réponse diélectrique du composé Nd90, une légère anomalie dans la partie réelle est visible aux environs de 150K. L'amplitude très faible de cette anomalie ne permet cependant pas d'en indexer les maxima, mais on peut sans grand risque suggérer que c'est une transition relaxeur/ferroélectrique sur la base de la partie imaginaire de la permittivité, celle-là même vue sur les mesures en réchauffement. La dispersion en fréquence présente vers 200K dans les composés très riches en néodyme ($x > 0,90$) est probablement caractéristique d'une anomalie relaxeur de très faible amplitude. De plus, l'examen de la partie imaginaire soutient aussi ces commentaires.

En outre, la forte hystérèse thermique des maxima de la partie réelle de la permittivité entre les mesures en réchauffement et refroidissement, déjà observée sur l'échantillon TTB Nd100 [5] ou solution solide NbTa [4], est confirmée et similaire pour les échantillons ferroélectriques Nd0,95, Nd0,90 (environ 60K).

Le transfert d'intensité noté lors de l'analyse des mesures en réchauffement est ici aussi bien visible (Figure III.30).

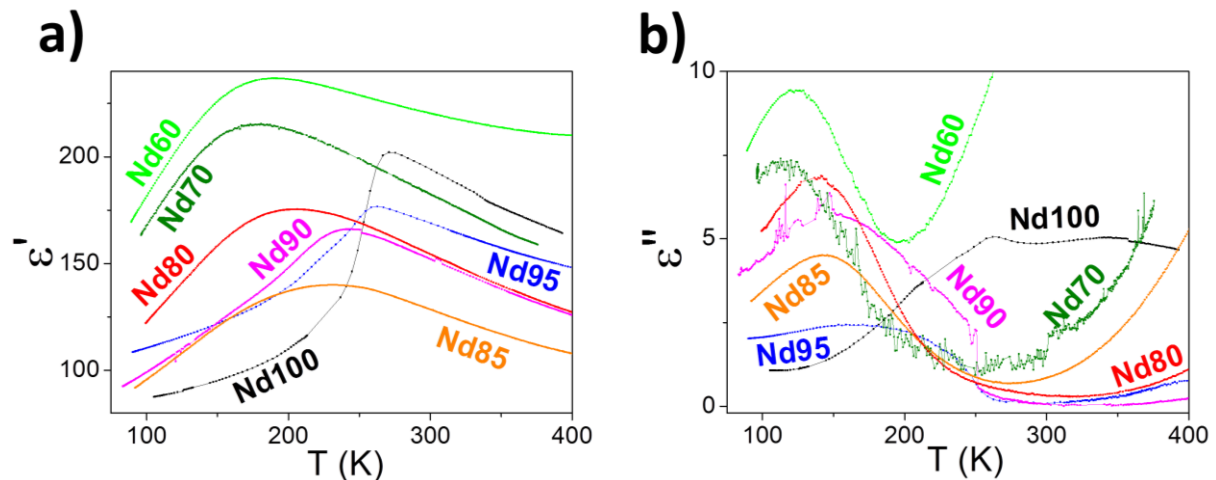


Figure III.30 : Mesures diélectriques en refroidissement de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ($x=1$ à $0,60$), évolution en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ϵ'' à 10kHz

De plus, on remarque que l'amplitude de la signature relaxeur pour $x=0,70$ et $x=0,60$ est plus importante que celle du ferroélectrique $x=1$. Cela peut provenir de la quantité plus importante de niobium dans la matrice, même si la variation est minime (4%), qui augmente la polarisation au sein des nano-régions polaires traditionnellement associées à l'état relaxeur. Nous aurions alors un transfert d'amplitude puis un renforcement de l'état relaxeur. Néanmoins, étant donné que les mesures n'ont pas la même ligne de base, il convient de rester prudent face à ces observations.

- Cas limite du composé Nd80

Après avoir analysé la réponse diélectrique des échantillons présentant le crossover, il convient de s'intéresser plus particulièrement au cas limite de l'échantillon $x=0,8$, d'abord décrit comme un pur relaxeur à travers les seules mesures diélectriques en réchauffement. En effet, les mesures pyroélectriques suggèrent l'existence d'une anomalie vers 300K, permettant d'envisager une transition ferroélectrique de très faible amplitude.

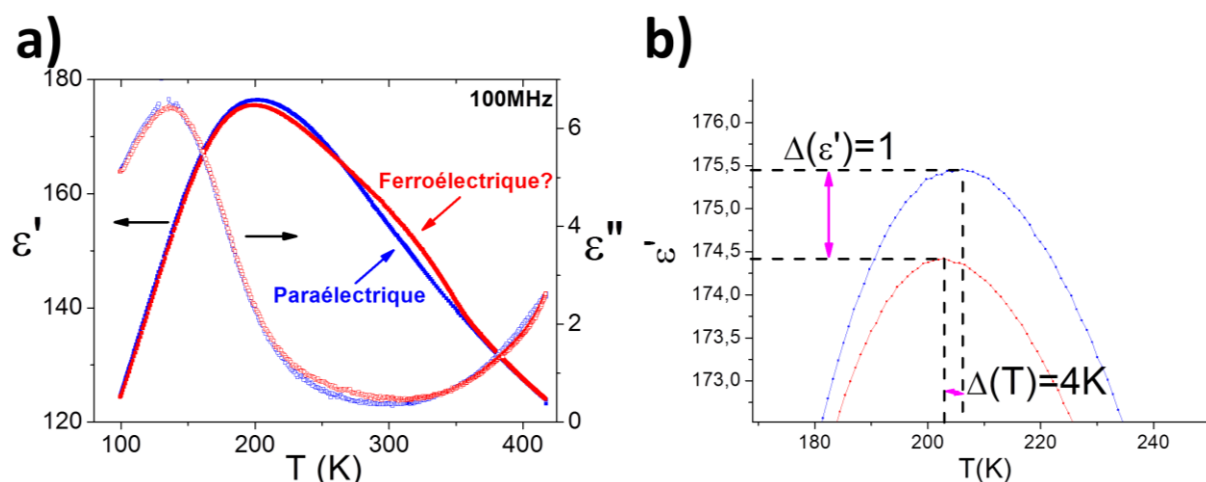


Figure III.31 : Composé Nd80 à 100kHz ; a) Dépendance en température des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en réchauffement (rouge) et en refroidissement (bleu) ; b) Agrandissement de la dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique en réchauffement (rouge) et en refroidissement (bleu). Les deux mesures ont été réalisées consécutivement et à $2K.min^{-1}$ pour le refroidissement et légèrement plus lent ($1,5K.min^{-1}$) pour le réchauffement.

Les parties réelles et imaginaires dans la phase relaxeur et paraélectrique coïncident parfaitement, rendant possible l'analyse de la réponse diélectrique située entre ces deux régions. Ce composé est très intéressant car il semble qu'il y ait, lors de la mesure diélectrique en réchauffement, une légère anomalie dans la partie réelle autour de 300K. Celle-ci n'est plus présente dans la mesure en refroidissement où l'on constate (comme dans le composé $x=0,85$) que le composé est simplement relaxeur. Il a été impossible d'obtenir des cycles ferroélectriques pour ce composé, comme pour Nd85, mais cela peut simplement être lié à une polarisation extrêmement faible pour ces deux compositions. On peut ainsi envisager l'existence d'un état ferroélectrique dans ces composés, soutenant l'hypothèse faite lors des mesures en réchauffement.

La figure III.31.b révèle une variation de la permittivité entre la mesure en refroidissement et en réchauffement. On peut d'ailleurs se demander si l'amplitude associée à l'anomalie détectée en réchauffement n'y est pas directement corrélée. Par une méthode empirique, on peut tenter de quantifier l'aire sous les deux courbes et les comparer.

Cela est rendu possible par le comportement identique à basse et haute température présageant des états diélectriques similaires. Nous choisissons de fait la même gamme en température pour les deux mesures. Cette méthode a été appliquée à tous les composés présentant le crossover, et les résultats sont présentés dans le tableau III.2 ci-dessous.

f=100kHz	Nd80	Nd85	Nd90	Nd95
$\Delta A/A_{MAX}$ (%)	0,06 (2)	2,04 (2)	3,70 (2)	1,95 (2)

Tableau III.2 : Différence d'aire sous la courbe réchauffement/refroidissement.

On peut imaginer qu'une quantité de dipôles bien définie est impliquée dans les nano-régions polaires (comportement relaxeur) et la matrice polaire à longue distance (comportement ferroélectrique). Cela expliquerait l'amplitude similaire des anomalies diélectriques mesurées au réchauffement et au refroidissement. Les mécanismes d'activations à l'origine de l'hystérèse thermique sont par contre toujours inconnus.

En tout état de cause, on considère avec assurance désormais, que l'échantillon Nd80 possède bien une transition ferroélectrique et constitue la composition limite définissant le domaine d'extension du crossover relaxeur-ferroélectrique.

- Transition basse température : cas des compositions $x=0,70$ et $0,60$

Après les observations du paragraphe précédent, il paraît encore plus difficile d'accréditer un état basse température de type verre dipolaire. En effet, ceux-ci sont très sensibles à la rampe thermique ainsi qu'au sens de mesure et sont donc peu susceptibles de conduire à des transitions indépendantes des conditions de régulation thermique. Néanmoins, ces TTB niobates ont déjà en eux-mêmes une cinétique très complexe, il reste donc difficile de proposer une interprétation définitive de ces observations.

Une ultime confirmation de cet état relaxeur est de comparer les mesures en refroidissement et en réchauffement des céramiques pures relaxeurs ($x < 0,80$) (Figure III.32).

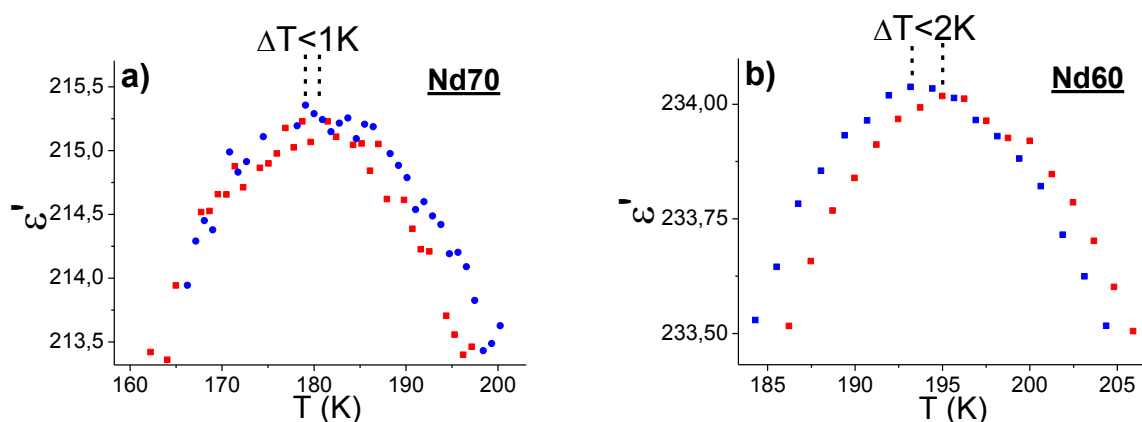


Figure III.32 : Comparaison partie réelle en réchauffement (rouge) et en refroidissement (bleu) à $2K.min^{-1}$ pour : a) $x=0,70$ et b) $x=0,60$.

A l'exception d'un léger décalage en température des maximums, imputable aux conditions expérimentales et à la thermalisation des céramiques, les réponses diélectriques pour les compositions 0,70 et 0,60 sont strictement identiques. Ça signifie que les transitions relaxeurs sont indépendantes du sens et de la rampe dans les composés purement relaxeurs, voire dans ceux présentant le crossover comme cela est observé dans la solution solide PrNd [20].

Ainsi, si on exclut les limites liées à la thermalisation des échantillons, la réponse diélectrique des céramiques relaxeurs est considérée comme inchangée avec la variation des paramètres expérimentaux et cela va dans le sens d'un état relaxeur au détriment du verre dipolaire.

Il convient maintenant de s'intéresser plus particulièrement à cette hystérèse thermique particulièrement conséquente.

III.2.4.2 Hystérèse thermique de la transition ferroélectrique

Intéressons-nous maintenant aux composés présentant le crossover ferroélectrique-relaxeur, et par là-même au cas particulier de Nd90 (Figure III.33).

- Ampleur de l'hystérèse

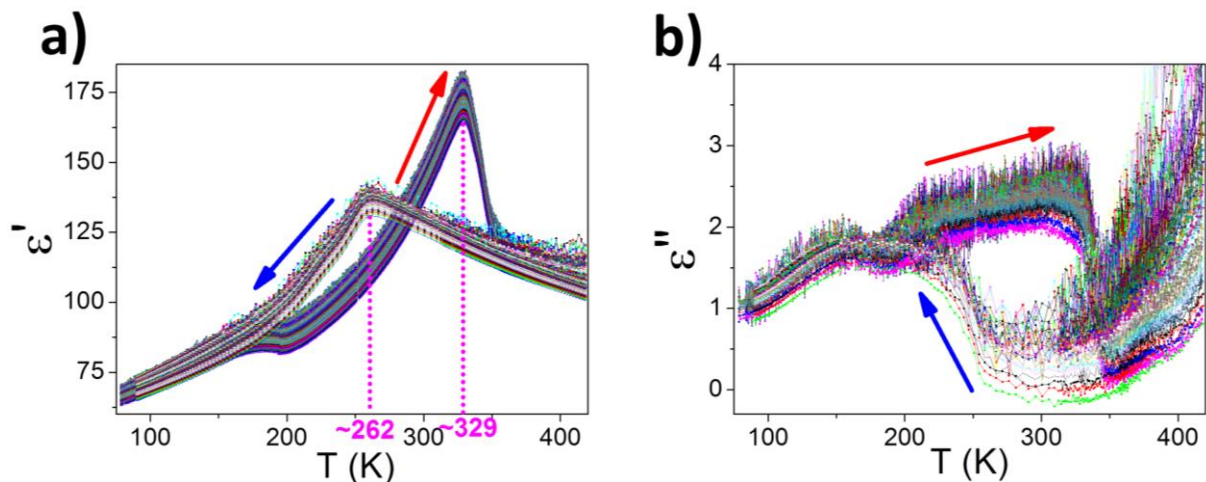


Figure III.33 : Comparaison partie réelle (a) et imaginaire (b) en réchauffement (flèche rouge) et en refroidissement (flèche bleue) pour la composition $x=0,90$ pour des fréquences comprises entre 5kHz et 500kHz.

On observe en premier lieu que les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique se joignent à basse et haute température, traduisant un état similaire (comme pour le cas $x<0,85$, vu précédemment). Entre les deux, une large hystérèse thermique ($\sim 68K$), très sensible à la rampe de mesure pour le réchauffement (vu précédemment), apparaît. Une cinétique très lente du système semble à l'origine de ce comportement.

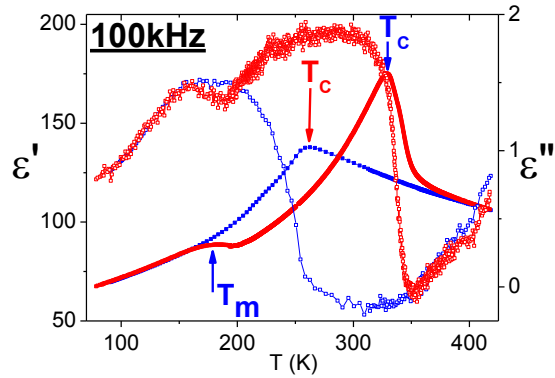


Figure III.34 : Comparaison partie réelle (symboles pleins) et imaginaire (symboles vides) en réchauffement (rouge) et en refroidissement (bleu) pour la composition $x=0,95$ à 100kHz

Il convient de noter l'excellente corrélation des courbes en refroidissement et réchauffement à basse et haute température.

A la vue du profil de la transition en refroidissement, il paraît maintenant cohérent d'effectuer des ajustements Curie-Weiss du domaine paraélectrique sur ces mesures afin d'obtenir des informations sur la nature des interactions ferroélectriques entre les dipôles.

- Loi de Curie-Weiss

La loi de Curie-Weiss est un cas particulier de la loi de Curie s'appliquant dans le domaine paraélectrique d'un matériau ferroélectrique (au-dessus de T_C) [22], analogiquement aux ferromagnétiques. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\epsilon' = \frac{C}{T - T_{CW}} \quad (\text{Equation III.1})$$

où C est la constante de Curie (K), et T_{CW} (K) la température de Curie-Weiss

Les calculs ont ainsi pu être effectués et ont conduit à des températures de Curie-Weiss T_{CW} fortement négatives ($-200\text{K} < T_{CW} < -100\text{K}$). Par analogie avec le magnétisme, cela indique pour tous les composés des interactions antiferroélectriques (Figure III.35) [23].

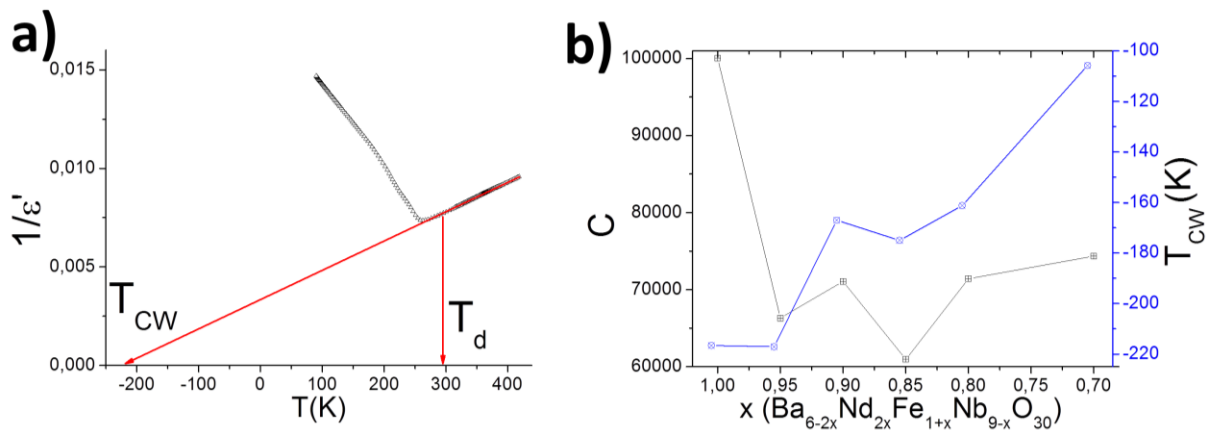


Figure III.35 : a) Inverse de la partie réelle de la permittivité diélectrique réelle (mesurée à $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) avec le fit Curie-Weiss extrapolant la température T_{CW} caractéristique, et la température de déviation T_d pour la composition $x=0,95$; b) Dépendance en composition de la constante de Curie C et de la température de Curie-Weiss.

Ce comportement antiferroélectrique a déjà été largement noté et étudié sur des systèmes pérovskites [23], notamment SCT ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$), et TTB [24] au lithium $\text{Ba}_x\text{Li}_{5-2x}\text{Nb}_{5(1-\gamma)}\text{Ta}_{5\gamma}\text{O}_{15}$ ($2 < x < 2,22$, $0 < \gamma < 1$). L'augmentation de la température de Curie avec le taux de substitution suggère une diminution de l'intensité des interactions antiferroélectriques, dont l'origine reste indéterminée. Rappelons cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, que les affinements de structure ont déjà mis en évidence une organisation antiferroélectrique des moments dipolaires autour des sites carrés. Il sera intéressant de vérifier cette observation sur ce système Ndx .

Il est important de noter que les ajustements de Curie-Weiss ne peuvent être réalisés que sur des données mesurées au refroidissement, l'allure des courbes mesurées au réchauffement étant totalement incompatible avec la loi de Curie-Weiss. Cela suggère que la véritable transition ferroélectrique est celle détectée à basse température. Celle détectée à haute température serait la conséquence de la cinétique particulière de la transition, et traduit la disparition d'une phase ferroélectrique métastable. Ainsi dans la suite nous dénommerons "Température de Curie intrinsèque, $T_{\text{C-I}}$ " et "Température de Curie métastable, $T_{\text{C-M}}$ " les températures associées à ces deux transitions.

Enfin, les valeurs de C , entre 10^4 et 10^5 , montrent que la transition de phase est displacive, comme pour les autres TTB niobates ou titanates [5, 25].

III.2.4.3 Description de la dispersion diélectrique à basse température

- Dispersion diélectrique

Un ferroélectrique relaxeur est caractérisée par l'amplitude de la dispersion en fréquence (ΔT_m) de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.

Dans le cas de cette solution solide, celle-ci augmente lorsque x diminue, puis se stabilise autour de 30-40K (Figure III.36). Il est bon de noter que seule la partie réelle est analysée, car plus facile à exploiter et qu'une étude de la partie imaginaire conduirait aux mêmes conclusions.

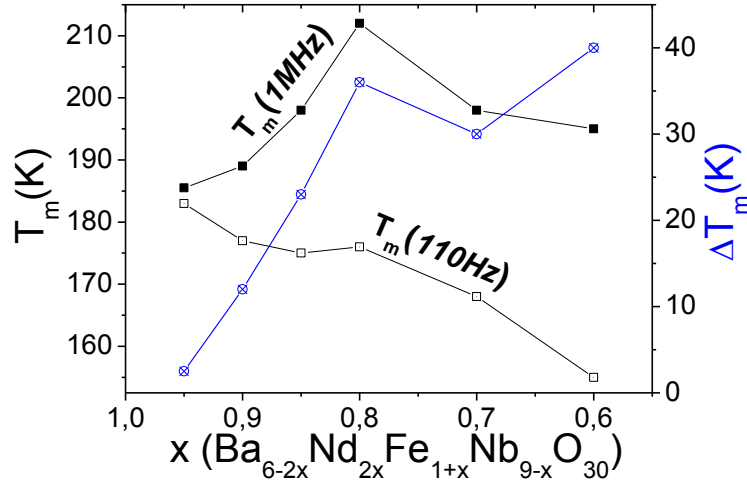


Figure III.36 : Valeurs de T_m à 110Hz et 1MHz ainsi que la dispersion en fréquence de la transition (ΔT_m) en fonction du taux de substitution x

Les relaxeurs sont connus pour dévier du comportement Curie-Weiss traditionnel et peuvent être décrit à l'aide de la loi de Curie-Weiss modifiée, donnant accès au paramètre γ , coefficient dit de dispersivité, caractéristique, au même titre que les ΔT_m , de la dispersion en fréquence des transitions relaxeurs (équation) [26].

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{(T - T_{\varepsilon'_m})}{C_1} \quad (\text{à } T > T_m) \quad (\text{Equation III.2})$$

Plus ce paramètre est proche de 1, plus on se rapproche d'un ferroélectrique « classique ». A l'inverse, plus il est proche de 2, plus on se rapproche d'un ferroélectrique relaxeur [27]. Ce paramètre n'a pu être calculé pour les composés Nd100 et Nd95, car l'amplitude de la transition est trop faible ou les maximum trop durs à indexer.

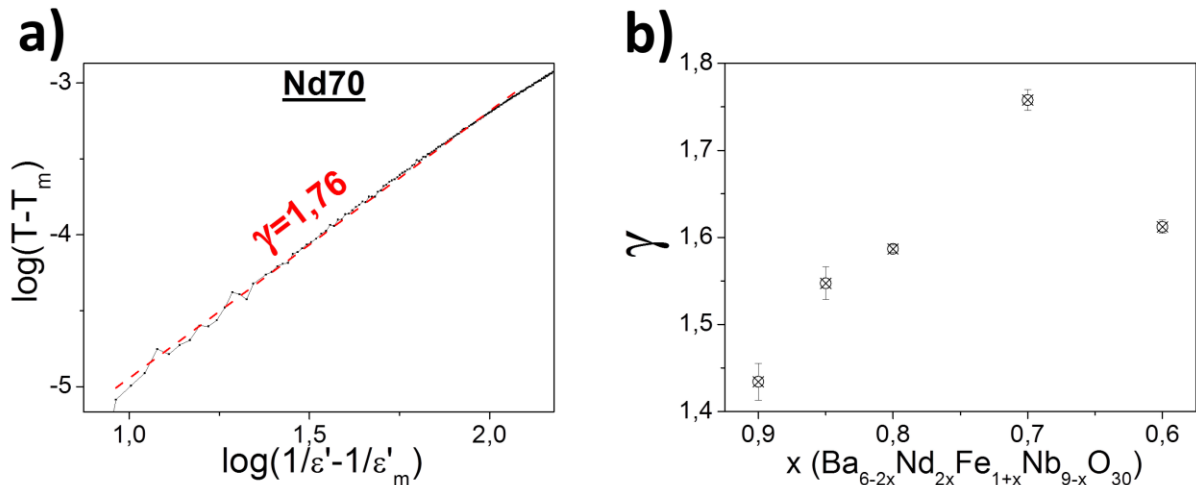


Figure III.37 : a) Affinement linéaire du graphique $\log(T_m-T)=f(\log(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{\max}))$, b) Valeurs du coefficient de dispersion γ en fonction de la composition x .

La dispersivité de la transition augmente avec la substitution et de façon presque linéaire. Ce qui signifie que le caractère relaxeur se renforce lorsque x diminue, et cette tendance est vraie pour les composés présentant le crossover. Dans le modèle classique du comportement relaxeur, ceci pourrait être relié à la quantité de nano-régions polaires voire à leur taille plus importante dans les composés seulement relaxeurs.

- Ajustements Arrhenius et Vogel-Fulcher

Continuer d'affiner les caractéristiques diélectriques des transitions relaxeurs passe aussi par l'analyse des liens entre fréquence et température " T_m " du maximum de permittivité diélectrique réelle. Nous avons pour cela d'abord essayé d'ajuster nos données expérimentales par une loi d'Arrhenius simple, puis par la loi de Vogel-Fulcher (Equations III.3 et III.4):

$$\omega = \omega_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{Equation III.3})$$

où ω_0 est la fréquence réciproque, E_a l'énergie d'activation et k_B la constante de Boltzmann

$$\omega = \omega_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B (T - T_{VF})}\right) \quad (\text{Equation III.4})$$

où ω_0 est la fréquence extrapolée à haute température, E_a l'énergie d'activation, T_{VF} la température de gel (« freezing temperature ») et k_B la constante de Boltzmann.

Une loi de type Arrhenius ne permet pas de décrire les courbes expérimentales, excluant de fait une relaxation de Debye. En revanche, la relation Vogel-Fulcher permet une description satisfaisante, (Figure III.38) [28, 29], que ce soit pour les composés présentant le crossover R-F-P ou pour les relaxeurs purs.

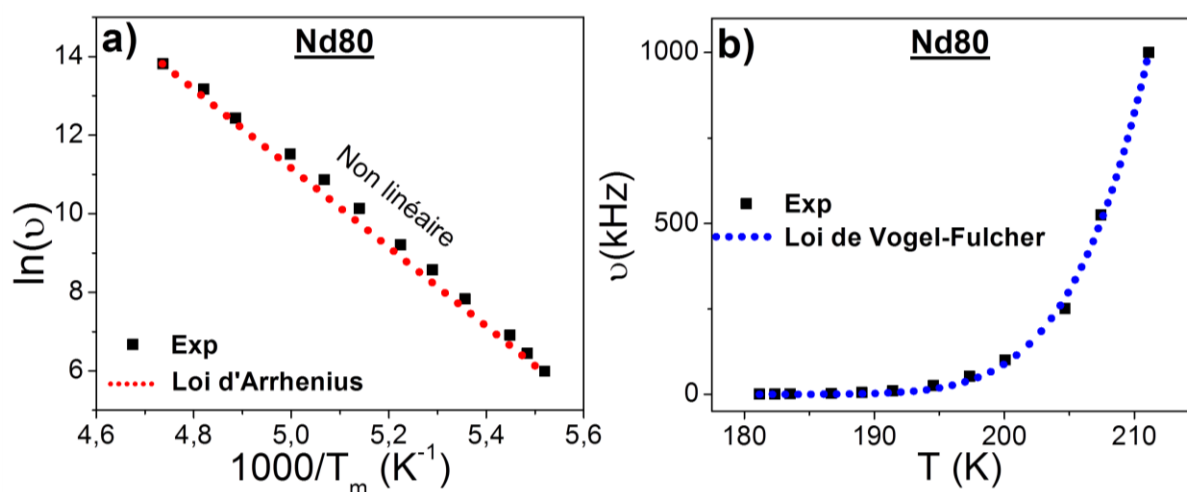


Figure III.38 : Ajustement Vogel-Fulcher pour le composé Nd80. Résultats : $\nu_0=1,72 \cdot 10^{12}$ Hz; $E_a=0,1064$ eV ; $T_{VF}=115,17$ K. La droite en pointillé illustre l'écart à la loi d'Arrhenius.

Il a été impossible d'effectuer ces ajustements Vogel-Fulcher pour la composition $x = 0,95$ car il est difficile d'indexer ses maxima de manière fiable. L'évolution des énergies d'activations E_a et des températures de gel T_{VF} en fonction du taux de substitution est présentée dans la figure III.39.

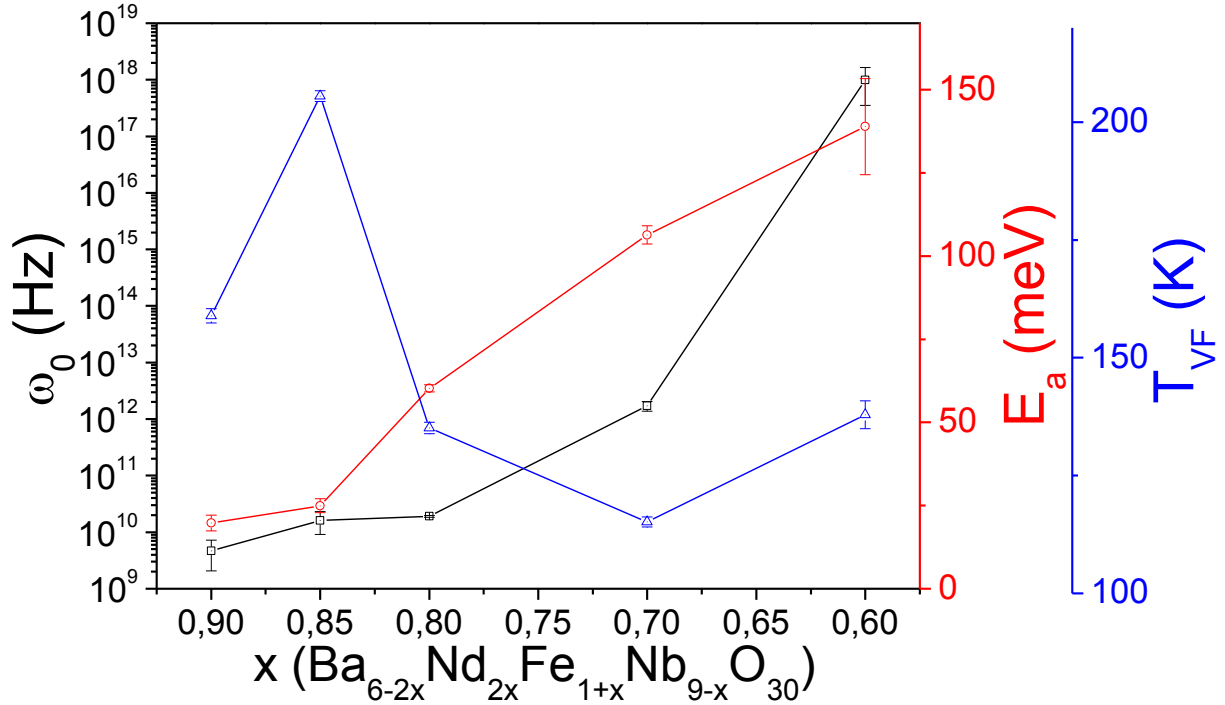


Figure III.39 : Evolution de la fréquence extrapolée à haute température ω_0 , l'énergie d'activation E_a et de la température de gel T_{VF} en fonction du taux de substitution x .

Plus la substitution avance, plus l'énergie d'activation est importante (de 20meV à 150meV) et la température de gel T_{VF} diminue. Sur cette dernière, il convient de relever la valeur probablement aberrante pour Nd85, peut-être lié à la proximité de composition avec l'extinction de la ferroélectricité. Notons tout de même que la T_m de Nd85 est elle aussi plus élevée que celle des autres échantillons. Nous notons également une bonne corrélation entre la température de Vogel Fulcher et les T_m . Ces valeurs de T_{VF} et d'énergie d'activation E_a sont dans la même gamme que celles déterminées dans le cadre de l'étude Pr/Nd de la thèse d'E. Castel [5]. Cette étude du système Nd/Pr a aussi montré que les températures de gel T_{VF} chutent pour de forts taux de substitution, ce qui semble être le cas dans ce système.

L'analyse de la réponse diélectrique associée à l'état basse température est donc essentiellement compatible avec l'état relaxeur (signaux pyro- et piézoélectriques, loi de Vogel-Fulcher). Seule la non-observation de cycles ferroélectriques dans cet état, cycles qui peuvent être induits par le champ électrique dans les relaxeurs "classiques", pourrait démentir cette conclusion. Cependant cette non-observation pourrait être liée à des limites expérimentales (champ appliqué insuffisant). En conséquence il semble parfaitement raisonnable, en l'état actuel de nos connaissances, de dénommer l'état basse température

"relaxeur". Pour synthétiser l'ensemble des résultats de l'étude diélectrique, nous pouvons maintenant envisager le tracé du diagramme de phase diélectrique de cette solution solide.

III.2.4.4 Diagramme de phase diélectrique

Grâce aux résultats précédents, on peut construire un nouveau diagramme de phase diélectrique et faire apparaître un domaine ferroélectrique métastable (Figure III.40).

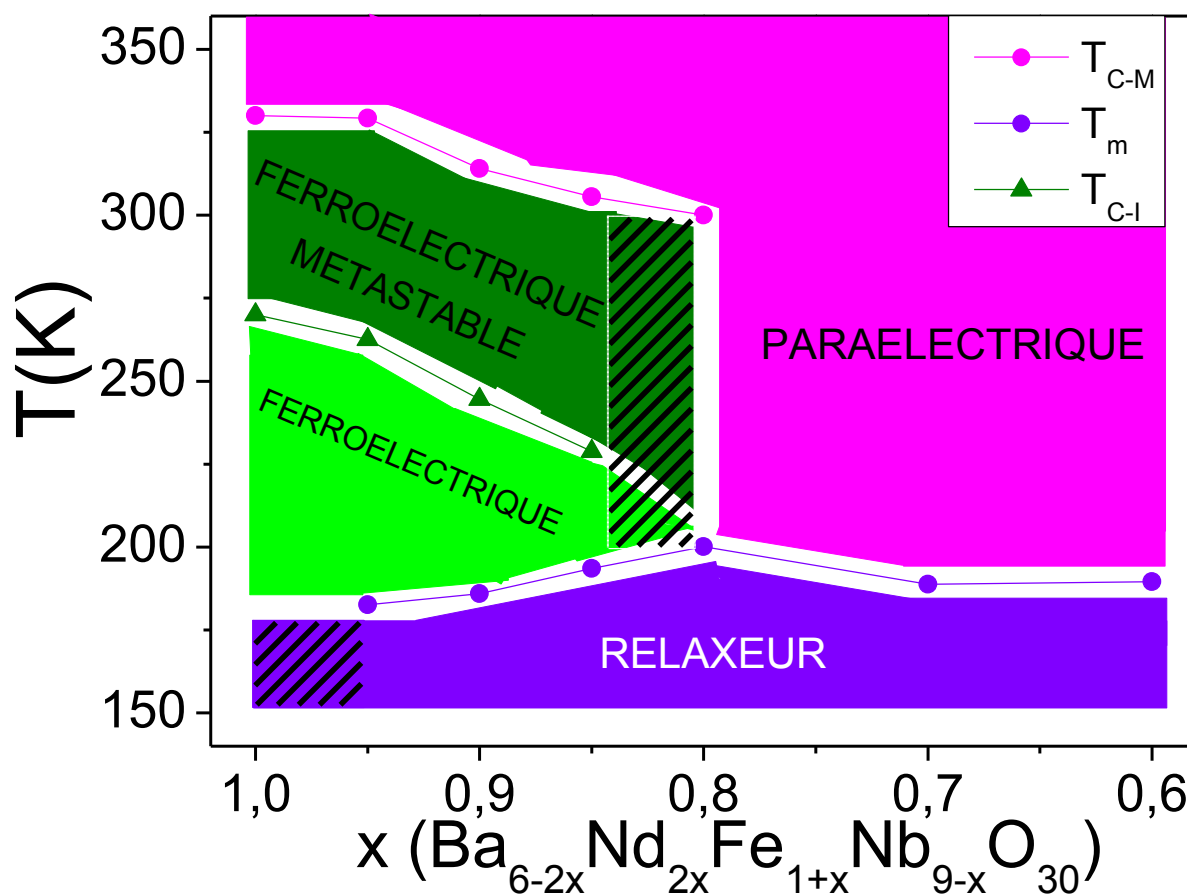


Figure III.40 : Diagramme de phase diélectrique avec variation des températures de transitions diélectriques, T_{C-I} (température de curie intrinsèque), T_{C-M} (température de curie métastable), T_m (à 10kHz) en fonction de la substitution x , bornant les zones d'existence des états relaxeur, ferroélectrique métastable et ferroélectrique intrinsèque.

L'observation d'une continuité entre la T_{C-I} , mesurée au refroidissement, et la T_m , mesurée en réchauffement (mais identique au refroidissement) vient supporter la nature intrinsèque de la première, et suggère une relation entre les deux états diélectriques.

Le cas de la zone $[0,85 > x > 0,80]$ pose question. Une transition ferroélectrique-paraélectrique au refroidissement pour Nd80, mais il est difficile de la détecter en raison de la proximité de la transition relaxeur et de sa très faible amplitude. Les mesures pyroélectriques et piézoélectriques ayant lieu au réchauffement et la polarisation étant trop faible pour pouvoir la mesurer, il est impossible de conclure sur l'état ferroélectrique dans Nd80 sur la base des mesures diélectriques. On peut cependant remarquer que dans plusieurs solutions solides dérivées de $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ [2, 5], la disparition de la ferroélectricité s'accompagne d'un maximum de T_m . Ainsi, compte-tenu des éléments expérimentaux mentionnés précédemment et de l'existence d'un maximum de T_m pour Nd80, il nous paraît raisonnable de considérer que cette composition présente bien un crossover relaxeur-ferroélectrique. Néanmoins en l'absence de preuve formelle, nous avons hachuré la zone correspondant comprise entre $x=0,85$ et $x=0,80$. Une étude plus fine de compositions intermédiaires pourrait permettre de mieux comprendre cette zone essentielle du diagramme de phase.

De plus, on peut remarquer que le domaine dit « ferroélectrique métastable » s'agrandit avant de disparaître, ce qui pourrait signifier un ralentissement de la cinétique de la transition ferroélectrique pour $0,80 < x < 0,85$. Dans le même temps le domaine ferroélectrique intrinsèque diminue en raison de l'augmentation des températures de transition vers l'état relaxeur.

L'identification d'un état ferroélectrique métastable est par ailleurs en bon accord avec l'implication d'une modulation structurale, et il sera donc intéressant de rechercher ce type de signature.

III.2.4.5 Conclusions des études diélectriques

L'étude de cette solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ (pour $0,60 < x < 1$) a montré une forte corrélation entre la composition dans les sites carrés B et le comportement diélectrique. En effet, lorsque $x > 0,85$, nous avons mis en évidence un crossover relaxeur-ferroélectrique en réchauffement. Lorsque $x \leq 0,80$, les composés sont purement relaxeurs. De plus, des mesures diélectriques ont mis en exergue la présence d'une forte hystérèse thermique de la transition ferroélectrique et un cas limite pour $x=0,85$. La mesure en réchauffement conduit au crossover quand la mesure en refroidissement ne possède elle qu'une simple transition relaxeur. Ces observations, en accord avec les études précédentes sur d'autres solutions solides de TTB niobates de terres rares [4], nous ont mené à identifier un état ferroélectrique intrinsèque et un état ferroélectrique métastable. Une analyse de cette première par affinements Curie-Weiss dans le domaine paraélectrique des mesures en refroidissement nous a permis d'extraire des températures de Curie-Weiss T_{CW} fortement négatives, suggérant des interactions antiferroélectriques dans la structure.

De plus, nous avons réalisés des caractérisations diélectriques supplémentaires, des mesures pyroélectriques, piézoélectriques et de cycles d'hystérèses, qui ont confirmé l'état ferroélectrique métastable, mais aussi apporté des informations nous permettant confirmer l'état relaxeur à basse température comme relaxeur. Cette transition relaxeur a pu être décrite par la loi de Vogel-Fulcher, et sa dispersivité augmente avec la substitution. L'ultime confirmation aurait été de réussir à obtenir des cycles d'hystérèses ferroélectriques dans cet état, malheureusement nous n'avons pu appliquer de forts champs.

En effet, les systèmes pérovskites relaxeurs, comme le PMN [30], impliquent l'induction d'un état ferroélectrique par l'application d'un champ électrique permettant alors la mesure de cycles d'hystérèses. C'est sur ce point que l'état relaxeur de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ se différencie des relaxeurs dits canoniques. Il sera ainsi très important d'obtenir des monocristaux exploitables (donc peu conducteurs), ou des céramiques encore plus denses ou amincies pour effectuer de telles mesures. Une autre possibilité serait simplement que cet état relaxeur ne correspond à aucun modèle déjà développé par la communauté scientifique. Ses liens vraisemblables avec la structure modulée incommensurable pourraient en être la cause. Enfin tous nos résultats expérimentaux, à l'exception de la non-observation de cycles d'hystérésis dans la phase relaxeur, infirment la dernière hypothèse envisageable, considérer que cette phase basse température est un verre dipolaire [14].

Que ce soit une théorie ou l'autre, elles se rejoignent sur un point : les moments dipolaires en jeu dans cet état relaxeur semblent être liés à la modulation incommensurable bidimensionnelle dans le plan (ab).

III.3 Caractérisation structurale

Il a été mis en évidence dans la première partie de ce chapitre la prépondérance d'une description quadratique plutôt qu'orthorhombique de la maille TTB. Dans cette partie consacrée à la caractérisation structurale seront tout d'abord présentés les résultats d'affinements de diffraction des rayons X Rietveld à l'ambiante sur toutes les compositions.

Dans une seconde partie, l'accent sera mis sur l'évolution en température de la structure cristalline de cette solution solide, en DRX routine (sur le composé Nd95) et en diffusion neutronique (sur les composés Nd95 et Nd70). Cette dernière technique, très sensible au réseau anionique, est particulièrement cohérente pour rechercher des changements structuraux et notamment la signature d'une modulation ou le passage par exemple du groupe d'espace centrosymétrique ($P4/\text{mbm}$) dans l'état paraélectrique à un groupe d'espace non-centrosymétrique ($P4\text{bm}$) dans l'état ferroélectrique.

III.3.1 Diffraction des rayons X à température ambiante

III.3.1.1 Affinements de structure par la méthode de Rietveld à température ambiante

Les diagrammes DRX sur poudre à l'ambiante sur les céramiques broyées ont tous été indexés dans le groupe d'espace P4/mbm, ce qui est cohérent avec les propriétés diélectriques de ces céramiques, étant donné que sans traitement thermique et compte tenu de l'hystérèse thermique de la transition ferroélectrique, elles se trouvent dans l'état paraélectrique.

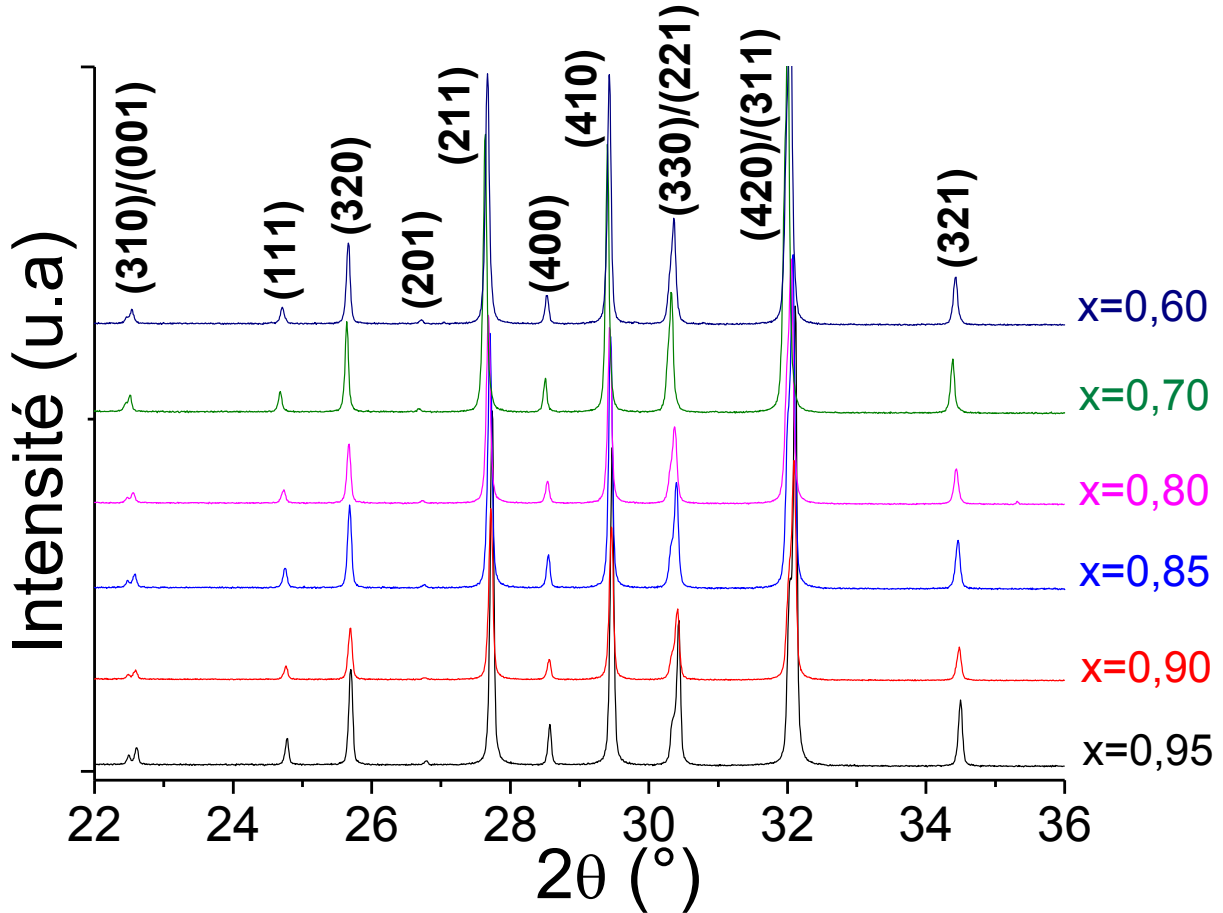


Figure III.41: Portion ($22^\circ < 2\theta < 36^\circ$) des diagrammes de DRX sur poudre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, $7^\circ < 2\theta < 130^\circ$) à température ambiante, pour des compositions appartenant à la solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ (indexations (hkl) des pics de Bragg dans le groupe d'espace P4/mbm)

Avant de se lancer dans une analyse approfondie de la structure cristalline pour toutes les compositions, on peut déjà visualiser quelques changements liés à la substitution. En effet, on a un décalage léger des pics de Bragg vers les petits angles lorsque x diminue (sauf pour Nd60), bien illustré par le doublet (330)/(221) (Figure III.41). Cette caractéristique a déjà été notée dans d'autres solutions solides TTB niobates avec l'étude du système " Eu_x " notamment. Cela traduit une dilatation de la maille lorsque x diminue, en cohérence avec l'étude en DRX dite de « routine ».

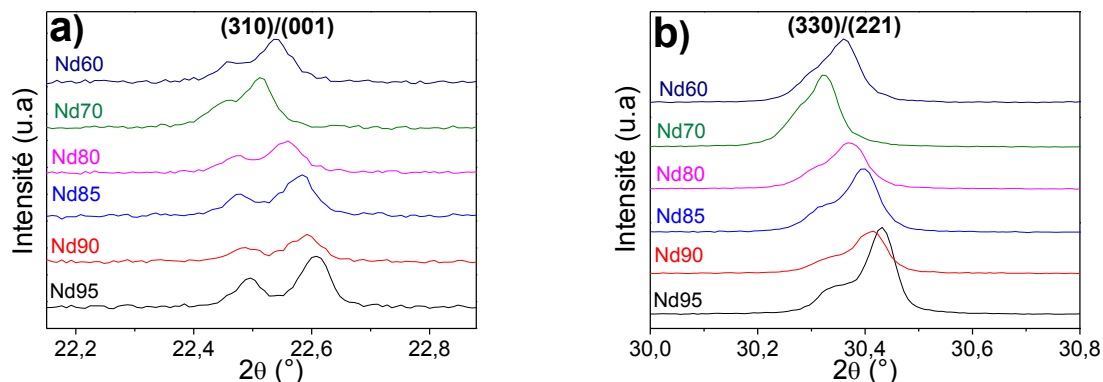
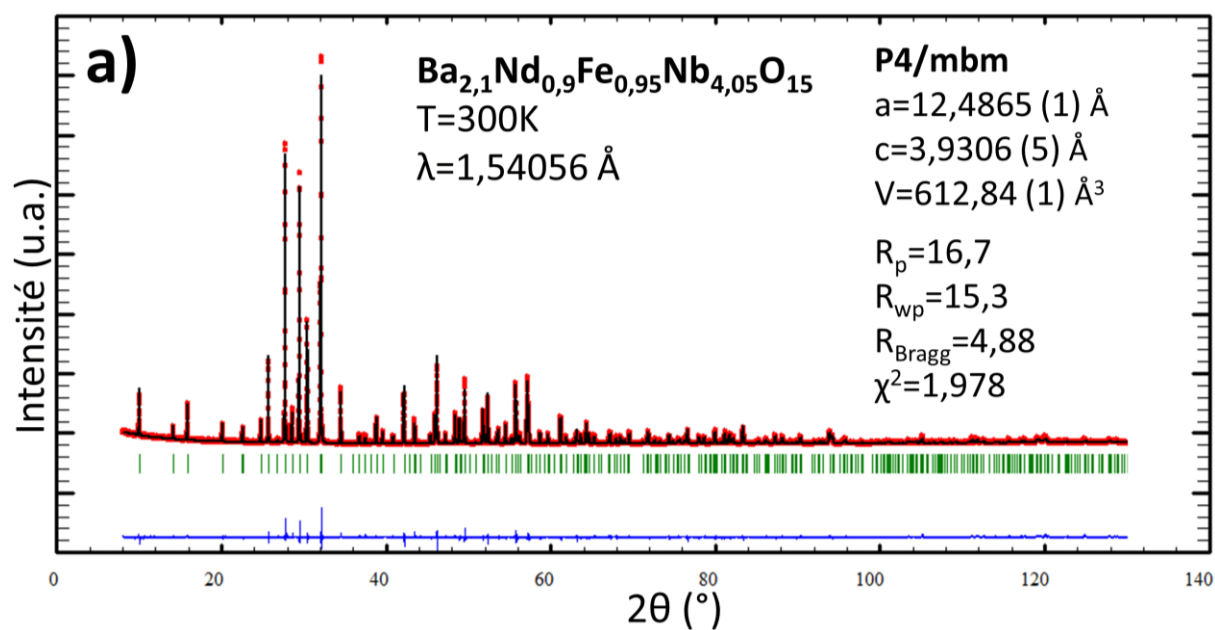


Figure III.42 : Agrandissement autour des contributions de Bragg (310/001) et (330/221) pour toutes les compositions.

Sont présentés ci-après les diagrammes expérimentaux, théoriques et différences pour les compositions $x=0,9$, $0,8$ et $0,7$ (Figure III.43) issus des affinements dans le groupe d'espace $P4/mbm$.



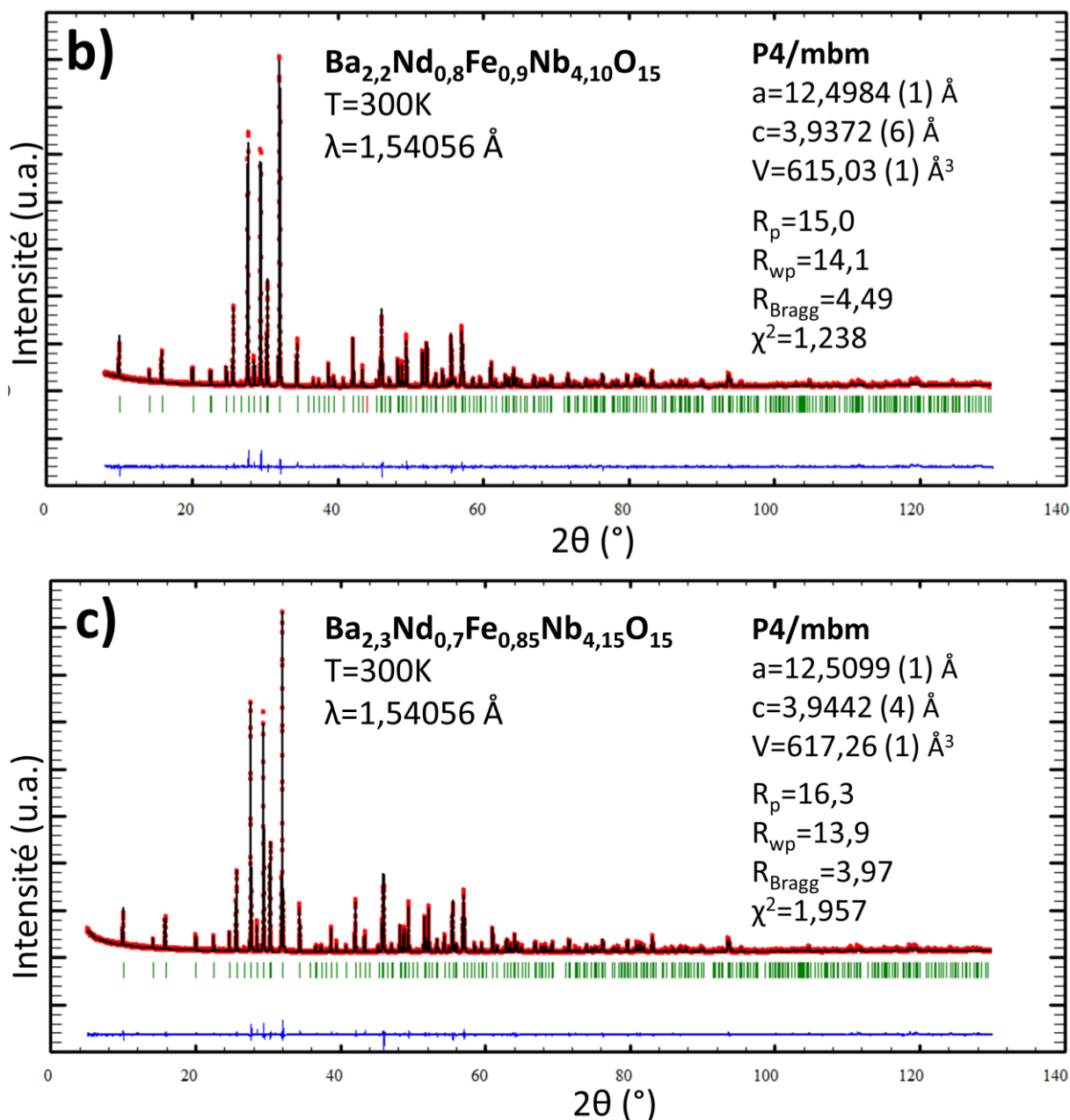


Figure III.43 : Tracés issus des affinements Rietveld pour les composés : a) $\text{Ba}_{2,1}\text{Nd}_{0,9}\text{Fe}_{0,95}\text{Nb}_{4,05}\text{O}_{15}$ (Nd90), b) $\text{Ba}_{2,2}\text{Nd}_{0,8}\text{Fe}_{0,9}\text{Nb}_{4,1}\text{O}_{15}$ (Nd80), c) $\text{Ba}_{2,3}\text{Nd}_{0,7}\text{Fe}_{0,85}\text{Nb}_{4,15}\text{O}_{15}$ (Nd70), Diffraction des rayons X sur poudre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). En rouge le diagramme expérimental, en noir le diagramme théorique et en bleu le diagramme différence. Les diffractogrammes de Nd95, Nd85 et Nd60 sont disponibles en annexe A.4.2.1.

La totalité des contributions de Bragg ont été indexées, et les diagrammes différences montrent une bonne prise en compte des formes et intensités de celles-ci.

Nous avons considéré dans ces affinements une occupation totale de tous les sites (A, B, octaédriques et anioniques). Ont été affinés les paramètres de profil (incluant les paramètres instrumentaux et les paramètres de maille), les positions atomiques ainsi que les paramètres de déplacements atomiques. L'affinement des taux d'occupations cationiques n'a

soit pas été possible, soit simplement pas satisfaisant, rendant impossible l'étude de la distribution statistique du fer et du niobium dans les sites octaédriques. Les facteurs d'agréments sont reportés dans le tableau III.3. Les valeurs R_p et R_{wp} ont été choisies, car si elles sont plus élevées, elles sont néanmoins plus significatives de la validité des paramètres de formes de raies [31].

Rietveld	x=1*	x=0,95	x=0,9	x=0,85	x=0,8	x=0,7	x=0,6
R_p	15	14,6	16,7	15,8	15,0	16,3	17,4
R_{wp}	15,5	13,5	15,3	13,3	14,1	13,9	14,5
R_{Bragg}	7,1	4,53	4,88	4,55	4,49	3,97	4,51
χ^2	1,97	2,474	1,978	1,461	1,238	1,957	1,639

Tableau III.3 : Caractéristiques qualitatives de l'affinement Rietveld de toutes les compositions $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ à partir des données de DRX ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) dans le groupe d'espace P4/mbm à température ambiante. * *Thèse Elias Castel, 2009 [5]*

La position des atomes en site carré B de multiplicité 2 (Wyckoff 2b, (0 ;0 ;0,5)), occupé de pair par le néodyme et le barium. De même, le site octaédrique régulier M(1) occupant un site 2d (coordonnées), ne voit pas sa position affinée. Ainsi, seules les positions atomiques des autres cations, site M(2) (niobium et fer) et A (barium), et de quatre sites d'oxygène sont affinaibles, et donc analysables. Les coordonnées atomiques des composés Nd95 et Nd70 sont reportées dans le tableau III.4 suivant.

	Ba _{2,05} Nd _{0,95} Fe _{0,975} Nb _{4,025} O ₁₅ (x=0,95)				Ba _{2,3} Nd _{0,7} Fe _{0,85} Nb _{4,15} O ₁₅ (x=0,70)			
Atom.	Wyck.	x	y	z	Wyck.	x	y	z
Ba(1)	8j	0,3383(1)	0,17970(13)	0,5	8j	0,3379(1)	0,1796(1)	0,5
Nd/Ba(2)	2b	0	0	0,5	2b	0	0	0,5
Nb/Fe(1)	2d	0,5	0	0	2d	0,5	0	0
Nb/Fe(2)	8i	0,07409(7)	0,2134(1)	0	8i	0,0743(1)	0,2138(1)	0
O(1)	2c	0,50000(0)	0	0,5	2c	0,5	0	0,5
O(2)	4g	0,2176(4)	0,2823(4)	0	4g	0,2167(4)	0,2832(4)	0
O(3)	16l	0,1349(4)	0,0637(5)	0,0582(28)	16l	0,1367(4)	0,0640(5)	0,0591(29)
O(4)	8i	0,3444(4)	0,0039(3)	0	8i	0,3433(4)	0,0053(3)	0
O(5)	8j	0,0732(5)	0,1976(4)	0,5	8j	0,0735(5)	0,2012(4)	0,5

Tableau III.4 : Coordonnées atomiques de Ba_{2,05}Nd_{0,95}Fe_{0,975}Nb_{4,025}O₁₅ (x=0,95) et Ba_{2,3}Nd_{0,7}Fe_{0,85}Nb_{4,15}O₁₅ (x=0,70) déterminées par DRX dans le groupe d'espace P4/mbm à l'ambiante

Lorsque l'on souhaite évaluer l'écart d'un cation ou d'un anion avec sa position d'équilibre, deux leviers sont disponibles. En effet, on peut dans un premier temps faire sortir l'ion en question de sa position en le plaçant dans un site de multiplicité supérieure (et de symétrie inférieure). On donne ainsi un degré de liberté supplémentaire sur une ou plusieurs coordonnées atomiques (on parle parfois de décorrélation). Si cela ne s'avère pas concluant, on peut simplement évaluer l'écart à la position d'équilibre à travers l'analyse des facteurs de déplacement atomique isotrope noté B_{ISO} . Ainsi, la décorrélation (x, y) a été tenté sur tous les atomes (à l'exception des site B (2b), M(1) (2d) et l'oxygène O(1) (2c)) et ne s'est révélée significatif que dans le cas du barium en site A et l'oxygène O(3). Ce résultat est conforme aux études précédentes [4, 5] dans lesquelles le barium possède un fort degré de liberté de position dans le plan (ab) du fait de la largeur des canaux pentagonaux. Il est, de plus, impliqué au premier plan dans la modulation des systèmes TTB [13]. De même l'oxygène O(3) (également suspecté de jouer un rôle de premier plan dans la modulation) apparaît très agité. Cette agitation diminue après décorrélation d'environ 10%, confirmant sa réalité physique. Le tracé des coordonnées atomiques du site A et du site octaédrique irrégulier M(2) indique que les positions du réseau cationique ne varient pas avec le taux de substitution (Figure III.44).

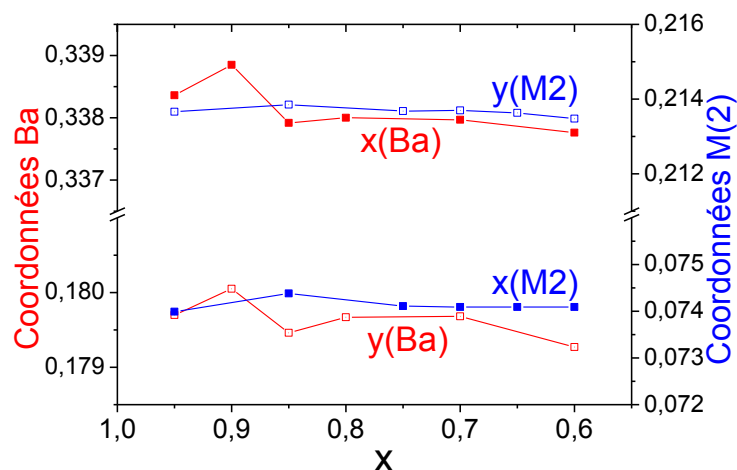


Figure III.44 : Coordonnées atomiques (x,y) du barium en site A et du niobium et fer en site octaédrique irrégulier M(2) en fonction de la composition x.

Les positions cationiques affinées correspondent parfaitement aux études disponibles dans la littérature et menées sur des composés similaires [10, 4, 32].

Le réseau anionique (Figure III.45), y compris l'oxygène O(3) suspecté de porter la modulation, semble également très stable, traduisant peut-être des paramètres de modulation semblables dans toute la solution solide.

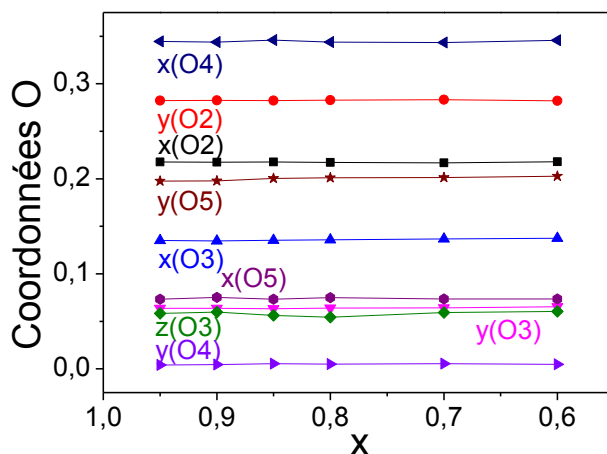


Figure III.45 : Coordonnées atomiques (x,y) des oxygènes O(1), O(2), O(4), O(5) et (x,y,z) de l'oxygène O(3) en fonction de la composition x.

Les positions atomiques des anions et des cations étant essentiellement identiques pour chaque composition (même pour le composé Nd60 présentant une sous-stoechiométrie), le tracé de la structure n'est présenté que pour le composé Nd95 (Figure III.46). A noter que les sphères dorées et vertes correspondent à l'occupation mixte des sites B par le néodyme et le barium.

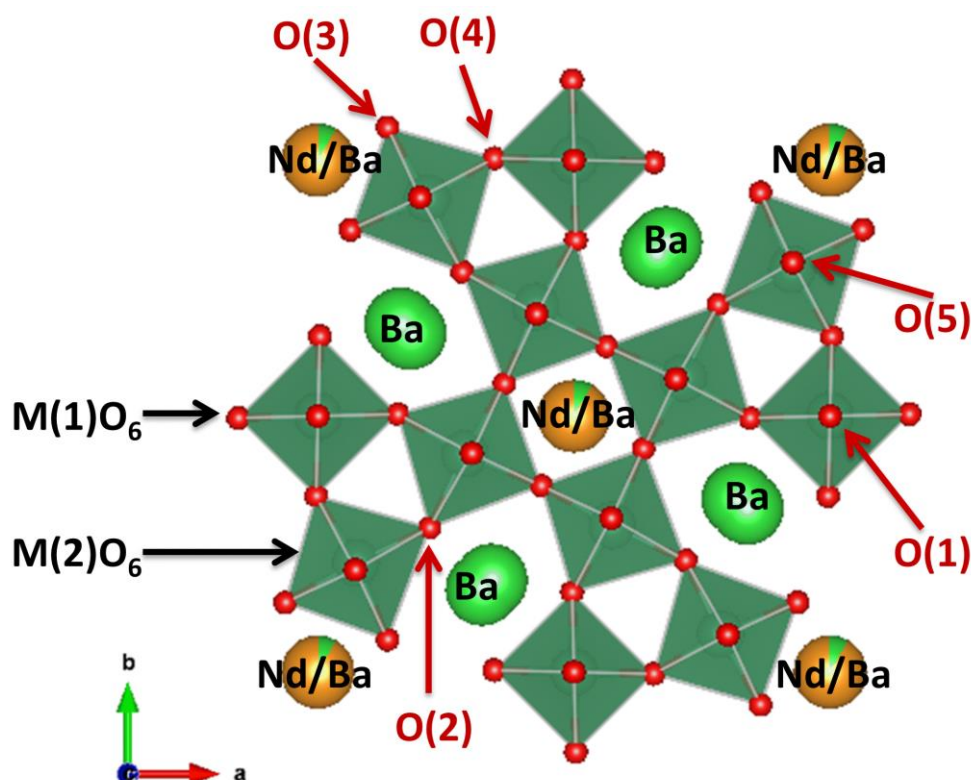


Figure III.46 : Projection de la maille élémentaire de la structure cristalline du composé Nd95 suivant dans le plan (ab) ; on observe la décorrélation des positions x et y du barium en sites pentagonaux A.

On s'intéresse ensuite à l'évolution avec la composition des facteurs de déplacement atomique isotrope, B_{ISO} .

$B_{\text{ISO}}(\text{\AA}^2)$	x=0,95	x=0,90	x=0,85	x=0,80	x=0,70	x=0,60
Ba(1)	1,656(28)	1,333(30)	1,866(31)	1,653(29)	2,079(34)	1,674(34)
Nd/Ba(2)	1,692(25)	1,434(28)	2,001(28)	1,911(27)	1,828(29)	2,049(31)
Nb/Fe(1)	1,553(34)	1,313(38)	1,593(37)	1,473(35)	1,843(40)	1,585(41)
Nb/Fe(2)	1,287(18)	1,051(20)	1,388(20)	1,227(19)	1,571(22)	1,249(22)
O	4,377(85)	3,832(93)	4,331(86)	3,876(84)	4,121(90)	3,970(94)

Tableau III.5 : Facteurs de déplacement atomique isotrope pour toutes les compositions. Les valeurs sont à diviser par 1000.

Les facteurs de déplacements atomiques isotropes des oxygènes n'ont pas été décorrélés car les valeurs, notamment de O(1), O(3) et O(5), étaient trop élevés ($7 > B_{\text{ISO}}(\text{O}(3)-\text{O}(5)) > 6$ et $B_{\text{ISO}}(\text{O}(1)) \sim 5$) et qu'une erreur conséquente les rendait peu analysables. Ce n'est pas en soi une surprise car on sait que les rayons X sont peu sensibles aux éléments légers, et il est donc courant de ne pas affiner des facteurs de déplacement atomiques individualisés pour les anions. On ne retire aucune tendance notable des B_{ISO} cationiques qui suggèrent un

réseau cationique relativement stable. A noter également l'agitation toujours plus élevée des sites M(1)O₆ (octaèdre régulier) par rapport aux sites M(2)O₆ (octaèdre distordu).

III.3.1.2 Evolution de la charpente octaédrique

L'évolution des paramètres de maille (Cf. B.3.a) a montré que la maille s'étend proportionnellement plus dans le plan (ab) que dans la direction c. Pour quantifier cette évolution, on peut tracer l'évolution des volumes et des longueurs moyennes de liaisons des octaèdres réguliers M (1) et irrégulier M (2). Comme évoqué dans la partie 1 du chapitre, le rayon du niobium V est très proche du rayon du fer Fe^{III} bas-spin, quel que soit la coordinence, et la légère substitution du second par le premier ne peut donc justifier la dilatation de la maille. On ne s'attend ainsi à aucun changement particulier de volume ou de longueur de liaison dans les octaèdres avec la substitution.

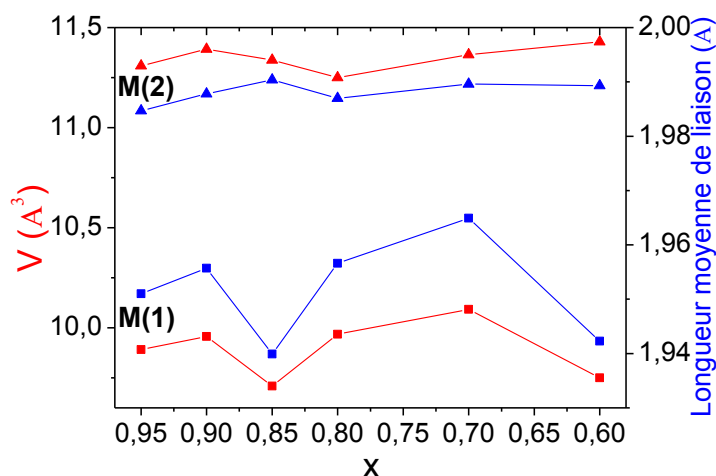


Figure III.47 : Evolution des volumes et longueur moyenne de liaison en fonction de la composition x dans les octaèdres régulier (Site M(1)) et irrégulier (Site M(2)) dans le groupe d'espace P4/mbm

Les calculs de volume d'octaèdres et de longueurs moyennes de liaison ont été réalisés à l'aide de du logiciel VESTA [33, 34]. Un premier point remarquable est que l'on considère une distribution statistique Fe/Nb dans les sites octaédriques. A ce titre, on s'attend à observer des volumes identiques pour les sites M(1) et M(2), ce qui n'est jamais vérifié dans tout le domaine de composition exploré. Il semble donc qu'un paramètre différent du rayon moyen de l'ion occupant le site contrôle le volume de l'un (ou des deux) octaèdres, et cela pourrait être une des clés de la cristalochimie des TTB.

En proportion, les octaèdres M(1) semblent les plus affectés par la substitution. Mis à part le composé Nd85 (qui confirme sa particularité), on a une augmentation des deux paramètres avec la substitution puis une baisse pour le composé Nd60. Ce dernier est sous-stoechiométrique, et cette caractéristique n'affecte visiblement que les octaèdres M(1). La géométrie des octaèdres M(2) semble elle n'être que très peu influencée par la substitution.

Un examen détaillé des distances de liaison peut alors être réalisé afin d'identifier d'éventuelles distorsions de la charpente.

x	B-O(3) x2	B-O(3) x2	B-O(5) x8	M(1)-O(1) x2	M(1)-O(4) x4
0,95	2,559(9)	2,877(10)	2,640(5)	1,963 (1)	1,936(5)
0,9	2,526(9)	2,897(10)	2,644(6)	1,965 (1)	1,951(6)
0,85	2,555(9)	2,874(10)	2,664(5)	1,966 (2)	1,926(5)
0,8	2,570(9)	2,877(10)	2,682(5)	1,968 (2)	1,951(5)
0,7	2,568(9)	2,904(10)	2,681(6)	1,972 (1)	1,961(5)
0,6	2,573(10)	2,912(10)	2,696(7)	1,968 (2)	1,929(6)
x	M(2)-O(2) x1	M(2)-O(3) x1	M(2)-O(3)' x1	M(2)-O(4) x1	M(2)-O(5) x2
0,95	1,987(5)	1,990(6)	2,031(6)	1,908(5)	1,972(5)
0,9	1,986(6)	1,998(7)	2,036(7)	1,898(5)	1,975(6)
0,85	1,989(5)	1,988(6)	2,041(6)	1,927(5)	1,974(4)
0,8	1,987(5)	1,993(6)	2,035(6)	1,905(5)	1,975(4)
0,7	1,981(5)	1,996(7)	2,043(7)	1,902(5)	1,978(4)
0,6	1,991(5)	1,998(7)	2,030(7)	1,921(5)	1,974(3)

Tableau III.6 : Distances cations-oxygènes (Å) particulières dans les sites carrés B et octaédriques M(1) et M(2).

Une première observation est l'accroissement des distances B-O(3) et plus particulièrement B-O(5). C'est sans surprise aucune, la dissolution d'atome plus volumineux, à savoir le baryum, en site carrés B provoquant naturellement l'allongement des distances cations-anions dans les polyèdres BO₁₂. Au sein du réseau octaédrique, les distances M-O restent remarquablement stables, à l'exception des distances M(1)-O(4) et M(2)-O(4). Pour celles-ci, aucune tendance ne peut être établie, mais elles varient significativement et de concert, suggérant un mécanisme de type "push-pull" associé à ces liaisons. On peut d'ailleurs remarquer la composition x=0,85 (voire x=0,6) qui se singularise par la valeur identique des liaisons M(1)-O(4) et M(2)-O(4). Cette particularité est mise en évidence avec leur évolution croisée en fonction du taux de substitution (Figure III.48).

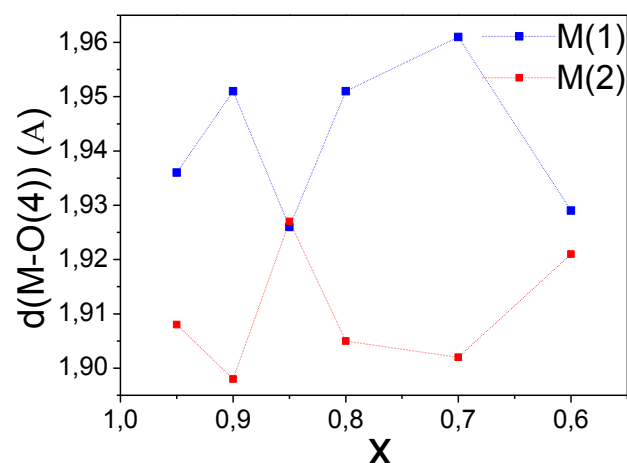


Figure III.48 : Evolution des distances de liaison M-O(4) en fonction de la substitution x.

Au fur et à mesure des analyses structurales, on confirme ce que nous avons entrevue dans l'étude diélectrique : la composition $x=0,85$ semble être clé.

III.3.1.3 Evolution des valences électrostatiques

On s'intéresse maintenant aux valences électrostatiques, calculées à partir des résultats des affinements menés à température ambiante. On suppose l'occupation théorique de tous les sites à 100%.

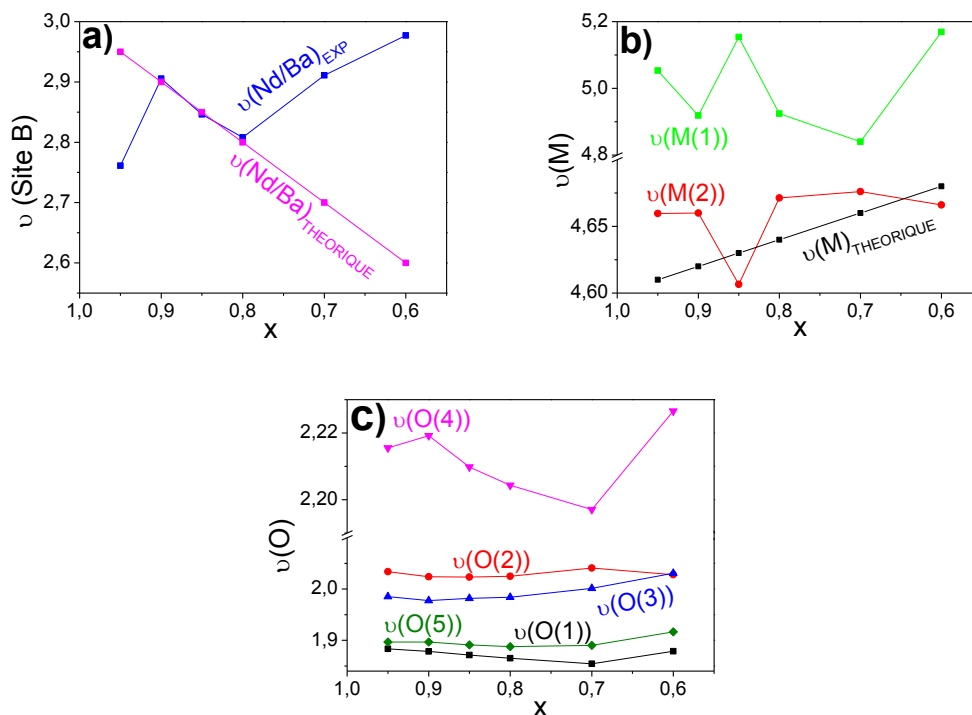


Figure III.49 : Evolution des valences électrostatiques en fonction de la composition, mesures DRX.

La valence du baryum en site A, non représentée ici, est stable est très proche de 2 dans tout le domaine de composition. En site B, l'occupation mixte néodyme/baryum conduit à une évolution en dent de scie, avec un accord avec la valence théorique dans la seule gamme de composition $0,80 \leq x \leq 0,90$. L'écart observé pour les compositions dites « relaxeurs purs » ($x < 0,80$), pourrait être expliqué par des lacunes cationiques, même si celles-ci n'ont pas été mises en évidence pour la composition $x=0,70$ par les affinements ou les analyses WDS.

Les valences des deux types de site octaédriques sont très différentes. En effet, la valence du site M(1) est proche de 4,9-5, ce qui constitue un écart significatif avec la valeur attendue (inférieure à 4,7) quand celle du site M(2) reste relativement proche de la valeur attendue.

L'oxygène O(4) présente une valence assez élevée. On a vu précédemment que celui-ci assure une connexion entre les octaèdres M(1) et M(2), et pourrait être le siège d'un mécanisme de type push-pull. Cela pourrait être l'origine d'une polarisation selon le plan (ab). Cependant sa valence, supérieure à 2,20, montre que la description de cet atome est imparfaite. Dans le même temps, les oxygènes équatoriaux de l'octaèdre M(2), *i.e.* O(2), O(3) ont une valence électrostatique très proche de la théorie, quand la valence de l'oxygène O(5) est, comme celle de O(1) pour les octaèdres M(1), légèrement inférieure à la valeur théorique.

III.3.2 Etudes structurales en température : DRX et diffraction neutronique

La transition ferroélectrique dans ces matériaux présentant une cinétique complexe, qui se manifeste avant tout par une forte hystérèse thermique, il est essentiel d'effectuer des études structurales en température. Une attention particulière sera portée au choix du groupe d'espace (P4bm ou P4/mbm), l'absence de centre d'inversion étant requise en cas de transition paraélectrique → ferroélectrique. Un autre enjeu concerne l'obtention de données dans la phase relaxeur et pourquoi pas l'observation de changements structuraux significatifs, dans les coordonnées ou déplacements atomiques, voire une transition structurale par abaissement de symétrie.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons enregistré des thermodiffractogrammes des rayons X sur le composé Nd95, présentant le crossover relaxeur-ferroélectrique, et avons réalisé une étude en température par diffusion neutronique sur les composés Nd95 et Nd70.

III.3.2.1 DRX en température sur $x=0,95$

Le principe expérimental de l'obtention des thermodiffractogrammes X est décrit en annexe A.4.1. La séquence en température appliquée à l'échantillon est présentée ci-dessous :

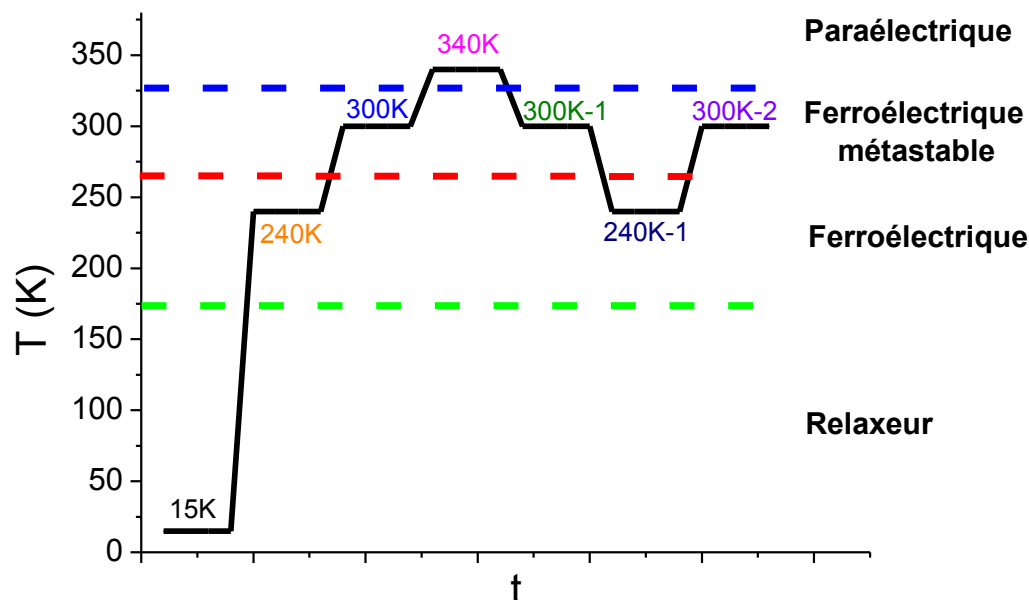


Figure III.50 : Profil thermique des mesures DRX sur poudre en température appliqué à la composition $x=0,95$ en fonction du temps.

Cette séquence thermique a été choisie en suivant le profil diélectrique de l'échantillon ainsi que son hystérèse thermique, d'où la séquence $340K \rightarrow 300K-1 \rightarrow 240K-1 \rightarrow 300K-2$. Le comparatif des diffractogrammes pour toutes les températures, dans le domaine angulaire caractéristique ($22^\circ < 2\theta < 36^\circ$), est présenté ci-dessous (Figure III.51).

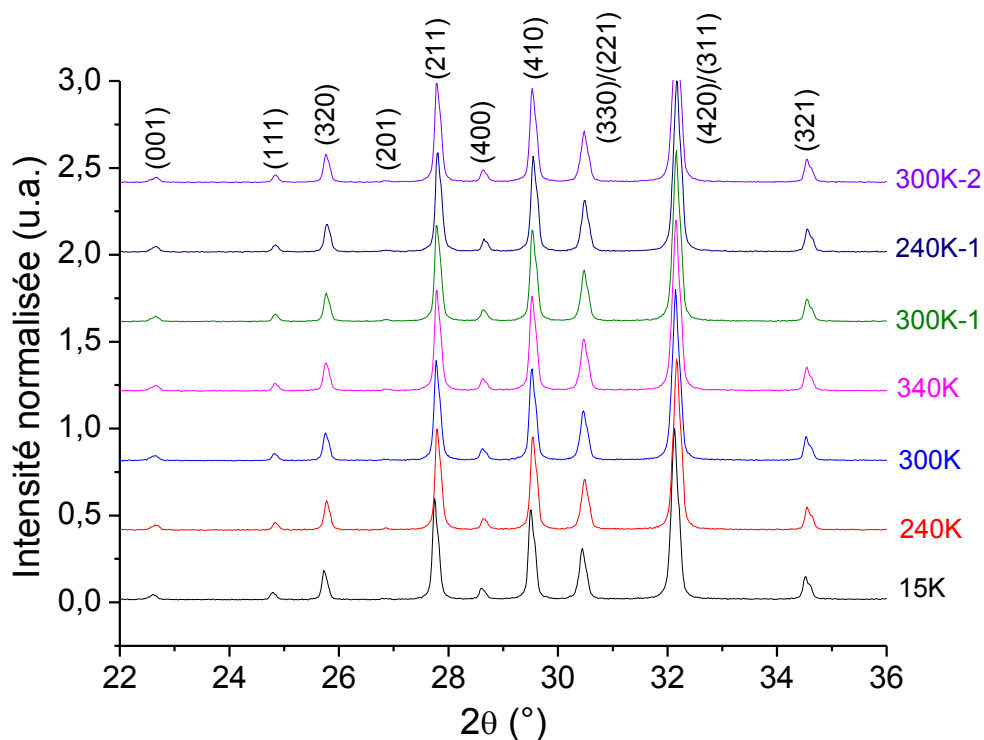


Figure III.51 : Thermodiffractogrammes des rayons-X pour $\text{Ba}_{2,05}\text{Nd}_{0,95}\text{Fe}_{0,975}\text{Nb}_{4,025}\text{O}_{15}$ (Nd95) suivant la séquence thermique décrite sur la figure III.50.

Nous avons, pour toutes les compositions, effectué des affinements de profils ne révélant aucune transition structurale. Encore plus surprenant, l'utilisation du groupe d'espace P4bm n'améliore pas la qualité des affinements dans la phase ferroélectrique ou relaxeur. Les valeurs du facteur d'agrément χ^2 en fonction de la température sont reportées sur la figure III.52.

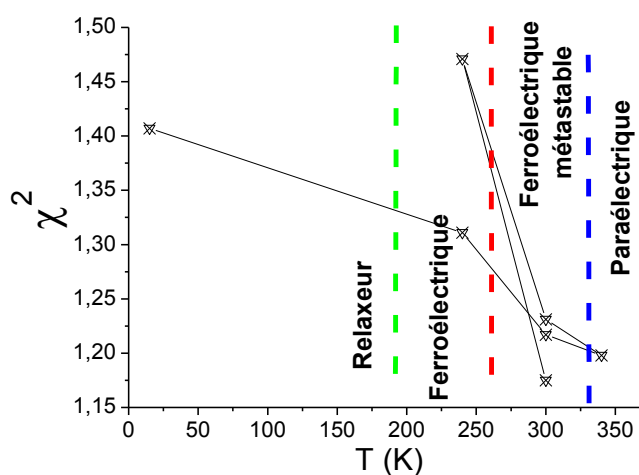


Figure III.52 : Facteur d'agrément χ^2 issus des affinements de profils en P4/mbm, en fonction de la température.

Il est peu évident de commenter l'hystérèse thermique des différents facteurs d'agréments χ^2 , même si il semble bien qu'il y ait un avant et un après $T_{C-I}=260K$ que ce soit en montée ou en descente en température. L'état ferroélectrique métastable semble néanmoins plus proche de l'état paraélectrique que ferroélectrique.

Le report ci-dessous de quelques séquences de raies aux bas angles confirme qu'il est très difficile de tirer une tendance ou même simplement des différences comme le montre la figure III.53, le diffractogramme de Nd95 ne présente quasiment aucune évolution (hormis la dilatation thermique) au cours de l'intégralité du cycle thermique appliqué.

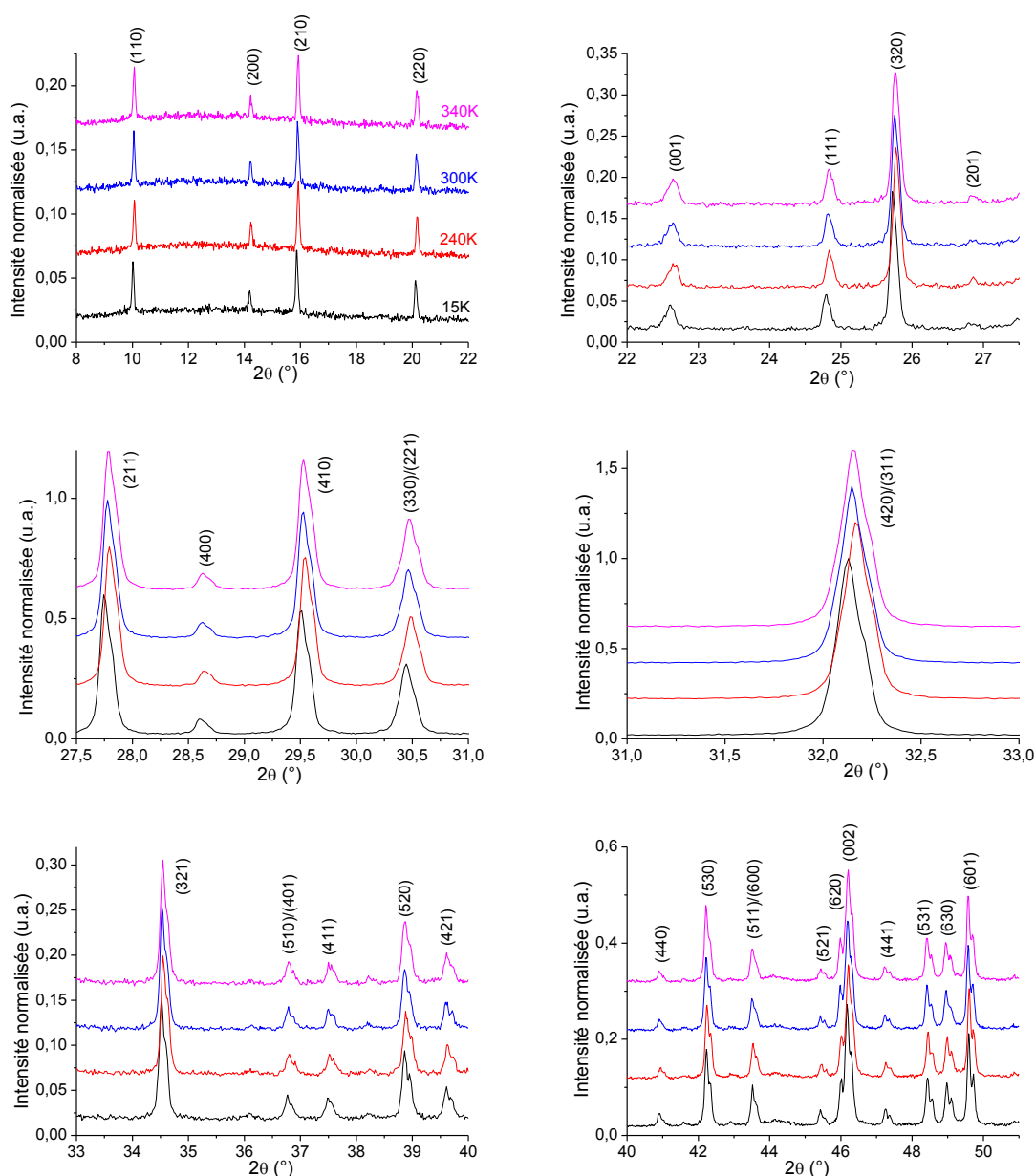


Figure III.53 : Thermodiffractogrammes des rayons-X pour $Ba_{2,05}Nd_{0,95}Fe_{0,975}Nb_{4,025}O_{15}$ (Nd95) en réchauffement de 15K à 340K.

L'évolution des paramètres de maille semble linéaire, mais reste difficile à commenter car directement corrélé à la dilatation du porte échantillon (Figure III.54.a).

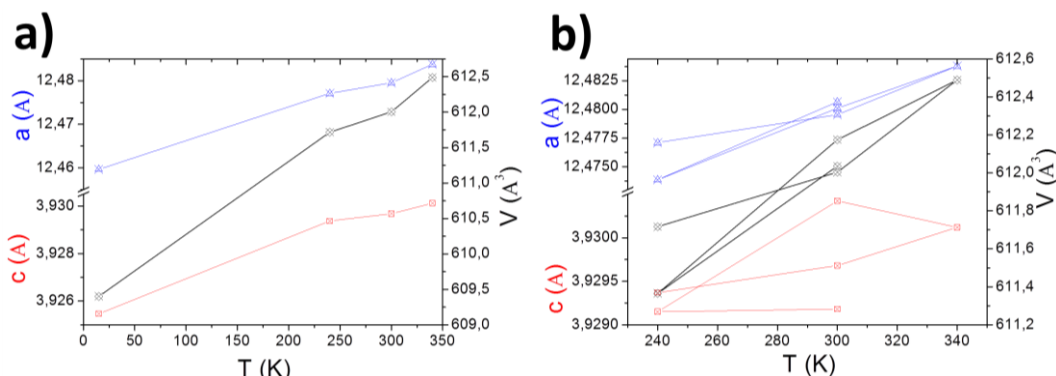


Figure III.54: Variations des paramètres de maille de la composition Nd95 a) en réchauffement de 15K à 340K; b) et suivant la séquence 240 → 300 → 340 → 300 → 240 → 300K.

Ainsi, dans les limites de nos conditions expérimentales, nous ne détectons pas de modifications structurales dans les différents états diélectriques associés au TTB "Nd95". L'utilisation d'un rayonnement monochromatique ou synchrotron pourrait permettre une étude plus poussée, et notamment des affinements Rietveld. Une étude par diffraction neutronique en température, présentée en suivant, nous a permis d'approfondir la caractérisation structurale de ce système.

III.3.2.2 Diffraction neutronique à la température ambiante

Deux compositions ont été étudiées : $x=0,95$ et $x=0,70$, que l'on peut considérer comme des références car l'une présente le crossover relaxeur-ferroélectrique quand l'autre ne présente qu'un état relaxeur à basse température.

Les informations techniques de ces mesures de diffraction neutronique sur poudre sont disponibles en annexe A.4.1.

Les profils thermiques des mesures pour les deux compositions sont présentés dans la figure III.55.

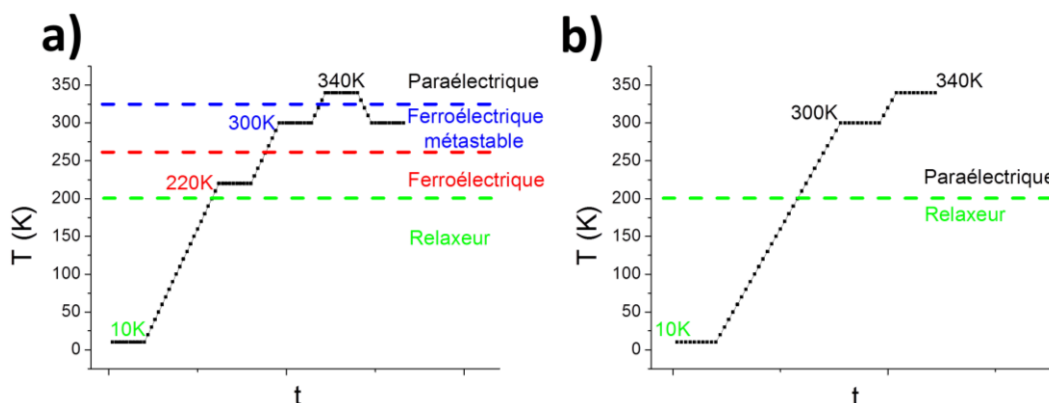


Figure III.55 : Profil thermique des mesures de diffraction neutronique en température sur les compositions a) $x=0,95$ b) $x=0,70$.

Comme dans le cas de la DRX sur la gamme 10K-350K, il sera ici intéressant de suivre le comportement de la structure cristalline, et particulièrement du réseau anionique, dans les différents états diélectriques observés. Si la plupart des études réalisées jusque-là soutiennent l'utilisation du groupe P4/mbm plutôt que P4bm, peu de mesures portent sur des compositions présentant un état ferroélectrique (les études sur monocristal ne concernant ainsi que des relaxeurs). Le suivi en température des facteurs d'agréments et des volumes de maille pour ces deux hypothèses donnera de premiers éléments de réponse. Seront ensuite décrite la stratégie générale d'affinement, puis une analyse structurale plus fine sera menée.

- Résultat préliminaire : confirmation du groupe d'espace P4/mbm

Il est bon de rappeler que la différence entre les deux groupes d'espaces quadratiques P4bm et P4/mbm tient au fait que le second possède un centre d'inversion interdisant, du point de vue de la physique, toute polarisation spontanée et donc toute ferroélectricité. Afin de conclure, nous avons pour cela effectué tous les affinements Rietveld des données de diffusion neutronique dans les deux groupes d'espaces à toutes les températures pour le composé Nd95 exhibant le crossover ferroélectrique/relaxeur (Figure III.56).

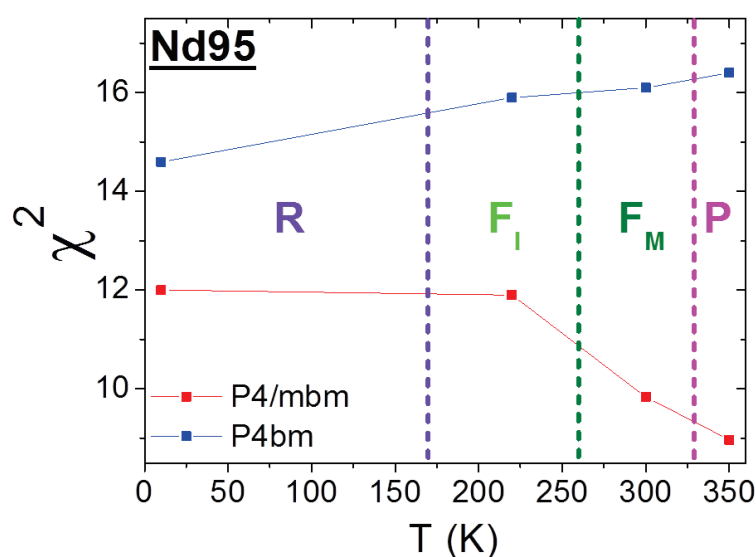


Figure III.56 : Comparaison du facteur d'agrément χ^2 et du volume de maille en fonction de la température pour le composé Nd95. Les sigles R, F_I, F_M et P représentent respectivement les phases relaxeurs, ferroélectriques intrinsèques et métastables et paraélectriques.

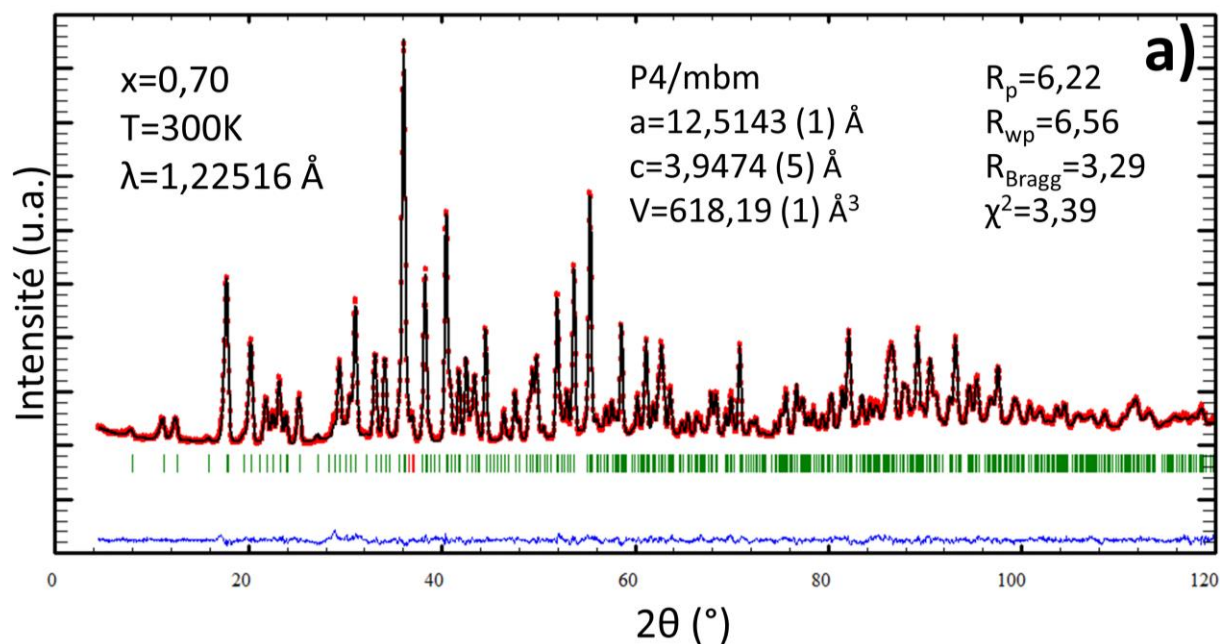
Les affinements ont été conduits sans problèmes dans les deux groupes d'espaces, ne menant pas à des positions ou déplacements atomiques aberrants, et ont toujours convergé. L'observation des volumes indique logiquement peu de différences.

En revanche, les résultats des facteurs d'agréments (ici seul χ^2 est présenté, mais les mêmes observations sont faites avec R_{BRAGG} , R_p et R_{wp}) montrent des qualités d'affinements significativement supérieures en P4/mbm, y compris dans les phases relaxeurs à 10K et ferroélectriques à 220K. Ils ont de plus des variations inverses, χ^2 (P4/mbm) baissant fortement à partir de 300K, quand χ^2 (P4bm) augmente linéairement sur toute la gamme en température. Il est alors possible dans un premier temps de conclure qu'à haute température (dans la phase ferroélectrique métastable à 300K et dans la phase paraélectrique), le groupe d'espace P4/mbm est le plus adapté à la description de la structure, malgré l'existence avérée d'une polarisation spontanée (métastable) dans une partie de ce domaine de température.

De plus, par souci de continuité et cohérence dans l'analyse des résultats, le choix a été fait de décrire aussi la structure moyenne à 10K et 220K en P4/mbm. Ce choix étant fait, on compare dans un premier temps la structure des deux composés Nd95 et Nd70 à température ambiante (dans le cas du premier la mesure choisie est 300K-R, quand le composé est dans l'état paraélectrique).

- Diffraction neutronique à l'ambiante

Les tracés Rietveld sont reproduits dans la figure III.57, pour les deux compositions à température ambiante.



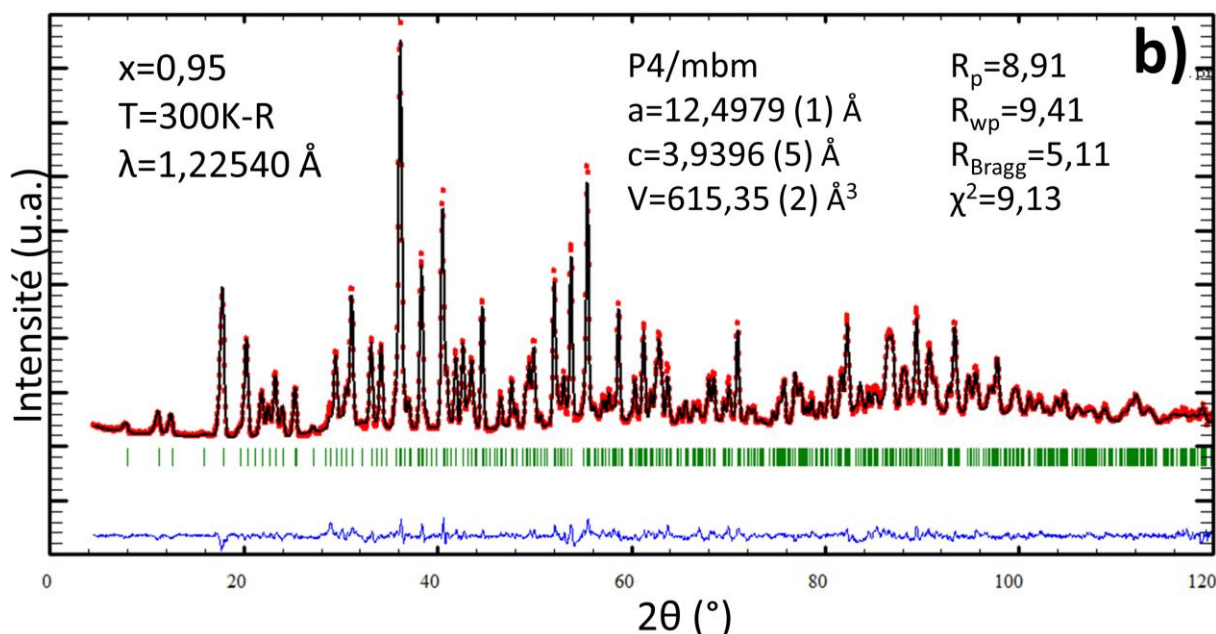


Figure III.57 : Diagrammes de diffusion neutronique expérimental (points rouges), simulé (ligne noire) et différence (ligne bleue) pour Nd70 (a) et Nd95 (b). Enregistrements sur le spectromètre 3T2 au LLB, CEA Saclay. *Les diffractogrammes de Nd95 (à 220K, 300K et 350K) et Nd70 à 350K sont disponibles en annexe A.4.3.*

La méthode Rietveld a été appliquée aux deux diffractogrammes. On affine d'abord classiquement les paramètres de profils (paramètres expérimentaux, paramètres de mailles) puis la structure avec les positions et facteurs de déplacements atomiques.

Lors des premiers essais, il a été choisi de mener ces affinements de la même manière que pour des données rayons X. Cette stratégie a conduit à des facteurs de déplacements isotropes des anions anormalement élevés, et bien supérieurs aux valeurs cationiques. Les neutrons étant plus sensibles au réseau oxygéné que les rayons X, cela permet d'affiner la description du réseau anionique. Nous avons ainsi affiné les facteurs de déplacement atomique des oxygènes de manière individuelle et anisotrope (B_{ANISO}). Les facteurs d'agréments ont alors été divisés par deux, ce qui confirme évidemment la grande sensibilité des neutrons au réseau anionique, et pointe également le comportement spécifique de celui-ci dans la matrice TTB. Comme dans le cas des données de la DRX, l'oxygène O(3) a été placé en site de multiplicité générale $16l$ afin de lui laisser un degré de liberté selon z , améliorant significativement la qualité de l'affinement. Ces degrés de liberté exigés pour l'affinement correct du réseau anionique peuvent traduire un désordre structural, ou plus probablement un écart à la symétrie lié à une modulation (incommensurable ou pas), déjà observée dans de nombreux monocristaux et solutions solides de structure TTB.

Enfin, tout comme pour les données de DRX sur poudre et sur monocristaux évoquées précédemment ou même la littérature, nous avons décorrélé les positions (x, y) de l'atome de baryum en le faisant passer d'un site $4g$ en $8j$. Cela améliore sensiblement l'affinement et les déplacements observés se sont toujours révélés significatifs.

La stratégie d'affinement Rietveld alors dégagée, et appliquée pour les deux compositions à toutes les températures, est la suivante : on s'occupe dans un premier temps des positions d'oxygènes, puis les positions des cations, ensuite les B_{ANISO} des oxygènes d'abord puis des cations. Nous avons ensuite essayé d'affiner les taux d'occupations cationiques, essais infructueux cependant car non significatifs pour le site d'occupation mixte B d'une part (confirmant d'un autre côté l'occupation du site par le baryum), et incohérent avec les résultats de dosage WDS pour les sites octaédriques, trop riches en niobium, d'autre part. En effet, pour ces derniers, si on affine avec contrainte de remplissage (*i.e.* on force l'occupation totale des sites octaédriques) on obtient 95% de niobium, alors que si on affine sans contraintes on atteint des taux de 110% de remplissage. Les taux d'occupations du réseau anionique sont par contre très difficilement affinables, et seules des mesures de diffraction neutronique sur monocristal pourraient permettre d'évaluer ce paramètre de manière fiable. Les taux d'occupation des sites octaédriques correspondent donc à une distribution statistique Fe/Nb et sont conformes à la stœchiométrie par ailleurs.

Le facteur d'agréement χ^2 de la composition $x=0,70$ est bien inférieur à celui de la composition $x=0,95$ et traduit des différences structurales significatives dans l'état paraélectrique. Il sera intéressant de regarder leur évolution en température par la suite. On observe de plus des résidus similaires sur le diagramme différence (Figure III.57), qui pourraient être liés à une modulation structurale, difficilement discutable en l'état cependant. Les résultats de ces affinements en $P4/mbm$ à température ambiante pour les deux compositions sont présentés dans les tableaux III.7 et III.8 suivants.

Atom	x	y	z	Occ	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)	B ₁₃ (Å ²)	B ₂₃ (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3370(2)	0,1790(2)	0,5	100	19 (1)	19(1)	14(16)	10(2)	0	0
Nd/Ba(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	70/30	16(1)	16(1)	128(17)	0	0	0
Nb/Fe(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	83/17	11(1)	11(1)	245(21)	0	0	0
Nb/Fe(2) <i>8i</i>	0,0738(1)	0,2138(1)	0	83/17	4(1)	11(1)	150(8)	-5(1)	0	0
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	63(3)	63(3)	92(29)	34(3)	0	0
O(2) <i>4g</i>	0,2180(1)	0,2820(1)	0	100	13(1)	13(1)	249(20)	1(1)	0	0
O(3) <i>16l</i>	0,1356(2)	0,0658(2)	0,0529(23)	100	43(1)	9(1)	460(70)	12(1)	49(8)	31(7)
O(4) <i>8i</i>	0,3429(1)	0,0067(1)	0	100	6(1)	14(1)	515(16)	-7(1)	0	0
O(5) <i>8j</i>	0,0761(2)	0,1992(2)	0,5	100	122(3)	44(2)	98(12)	-39(2)	0	0

Tableau III.7 : Positions atomiques, taux d'occupation (Occ.), et facteurs de déplacement atomique (B_{ANISO}, à diviser par 1000) du composé Ba_{2,3}Nd_{0,7}Fe_{0,85}Nb_{4,15}O₁₅ (x=0,70) issus de l'affinement dans le groupe d'espace P4/mbm du diagramme de diffraction neutronique enregistré à 300K sur 3T2.

Atom	x	y	z	Occ	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)	B ₁₃ (Å ²)	B ₂₃ (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3374(2)	0,1796(2)	0,5	100	17(2)	17(2)	32(23)	9(2)	0	0
Nd/Ba(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	95/5	21(2)	21(2)	72(22)	0	0	0
Nb/Fe(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80,05/19,95	11(1)	11(1)	210(28)	0	0	0
Nb/Fe(2) <i>8i</i>	0,0741(1)	0,2139(1)	0	80,05/19,95	3(1)	10(1)	138(12)	-4(1)	0	0
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	62(4)	62(4)	74(39)	41(4)	0	0
O(2) <i>4g</i>	0,2179(2)	0,2821(2)	0	100	8(2)	8(2)	278(29)	-1(2)	0	0
O(3) <i>16l</i>	0,13487(3)	0,0648(3)	0,0578(24)	100	51(3)	4(2)	447(84)	17(2)	75(11)	30(9)
O(4) <i>8i</i>	0,3424(2)	0,0067(2)	0	100	3(2)	13(2)	519(23)	-5(2)	0	0
O(5) <i>8j</i>	0,0767(4)	0,1979(2)	0,5	100	129(4)	45(3)	47(17)	-47(3)	0	0

Tableau III.8 : Positions atomiques, taux d'occupation (Occ.), et facteurs de déplacement atomique (B_{ANISO}, à diviser par 1000) du composé Ba_{2,05}Nd_{0,95}Fe_{0,975}Nb_{4,025}O₁₅ (x=0,95) issus de l'affinement dans le groupe d'espace P4/mbm du diagramme de diffraction neutronique enregistré à 300K sur 3T2.

Il est nécessaire de faire un petit rappel de nomenclature sur les B_{ANISO} avant de démarrer l'analyse des affinements. B₁₁, B₂₂ et B₃₃ signifient respectivement le déplacement atomique d'un atome dans les directions a, b et c. B₁₂, B₁₃, et B₂₃ représentent respectivement le déplacement atomique d'un atome dans les plans (ab), (ac) et (bc). Leur calcul dépend de la symétrie du site de Wyckoff occupé. Ainsi, les atomes ayant une coordonnée z spéciale interdisent tous calculs suivant des plans colinéaires à l'axe c (typiquement B₁₃ et B₂₃).

L'affinement de l'occupation du site A a montré quant à lui qu'il était pleinement occupé par le baryum dans les deux composés. Il est donc fixé à 100% pour tous les affinements. La décorrélation de ses coordonnées dans le plan (ab), en lui procurant un degré de liberté supplémentaire, diminue ses facteurs de déplacement anisotropes B_{11} , B_{22} et B_{12} , confirmant une « perturbation planaire ». Les B_{11} et B_{22} des oxygènes les plus proches, O(2) et O(4), ne sont eux que peu élevés, au contraire de leur B_{33} . Il est cependant difficile de conclure simplement sur ces faits, puisque les déplacements atomiques de ces oxygènes sont probablement contraints par la charpente octaédrique à laquelle ils appartiennent.

En revanche il est intéressant de noter la forte perturbation des oxygènes apicaux des octaèdres M(1) et M(2), à savoir O(1) et O(5), eux aussi dans le plan $x=0,5$. Cette perturbation s'établit essentiellement dans le plan (ab). De plus, dans le cas de O(5), la valeur significativement négative du déplacement B_{12} suggère un problème dans la description de ce site, par exemple un excès de densité électronique ou nucléaire. Dans une proportion moindre, l'oxygène O(1) a la même évolution. Ce résultat est à relier avec les résultats similaires sur les cristaux (Cf. Chapitre II).

Le site d'occupation mixte B possède quant à lui un B_{33} assez élevé. Il a pour premiers voisins les oxygènes O(3) et O(5) (Figure III.58). O(3) est lui très fortement agité dans la direction c et, sa symétrie aidant, dans les plans (ac) et (bc). Tous ces faits sont compatibles avec l'existence d'une modulation selon [110] et usuellement attribuée à ces trois atomes [13].

Les métaux occupant les sites octaédriques M(1) et M(2), situés dans le plan $x=0$, sont agités suivant la direction z, selon laquelle la ferroélectricité est suspectée de s'établir, dans les TTB, par un mécanisme displacif classique. Les oxygènes équatoriaux O(2), O(3) et O(4) ont aussi la même évolution suivant l'axe c principalement, dont deux représentations sont visibles sur la figure III.58.

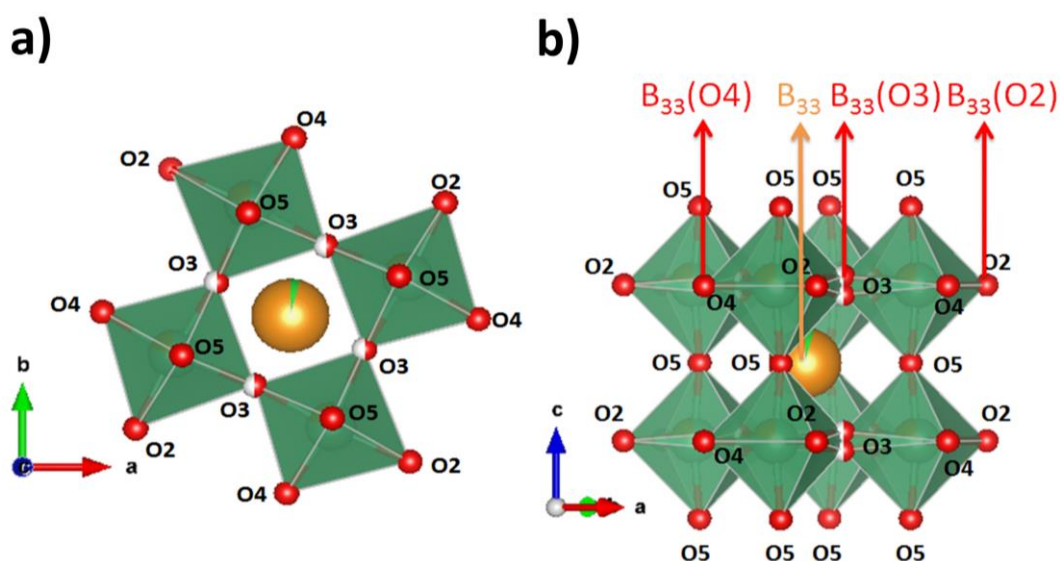
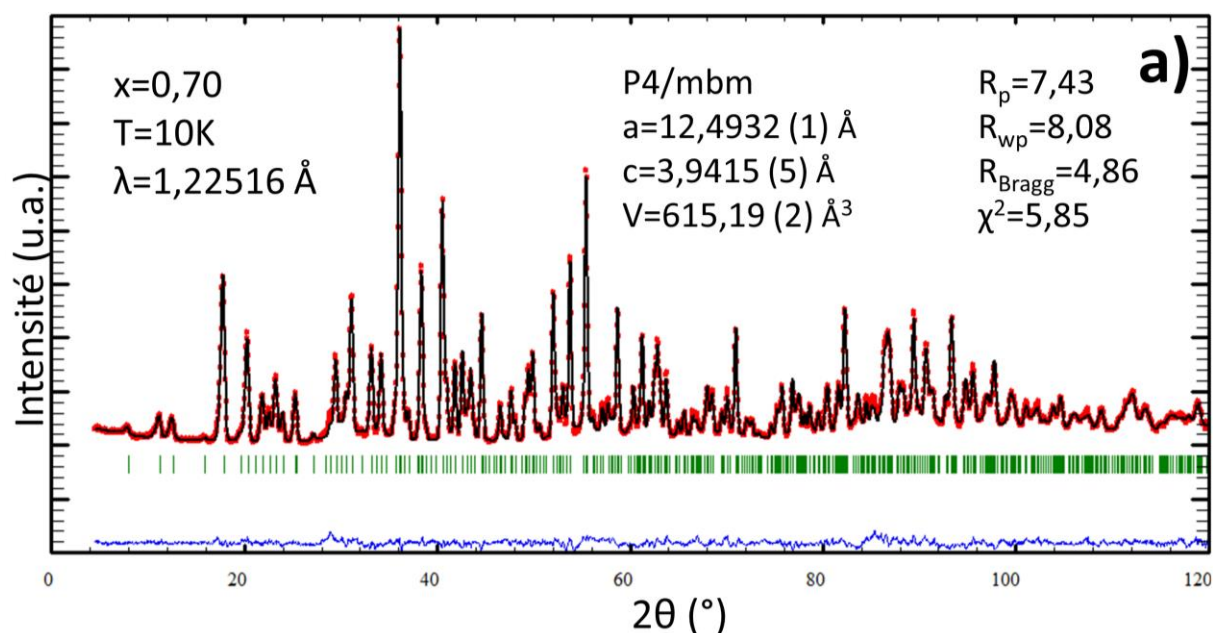


Figure III.58 : Représentation du site cristallographique carré B a) du plan (ab) b) autour de l'axe c

Une fois ces observations de la structure moyenne à la température ambiante faites, il convient d'étudier l'évolution en température de celle-ci et de ses différents paramètres structuraux (longueurs de liaisons, volumes des octaèdres...). D'un côté, essayer d'en apprendre un peu plus sur les liens structuraux visibles avec la ferroélectricité et d'un autre identifier les éventuelles traces de la modulation.

III.3.2.3 Evolution en température de la structure TTB

L'obtention de données de diffusion neutronique en température n'a pas permis de mettre en évidence un changement de structure, que ce soit dans l'état ferroélectrique ou relaxeur. Les résultats de deux affinements à 10K pour les deux compositions en P4/mbm, donc dans l'état relaxeur, sont présentés dans la figure III.59.



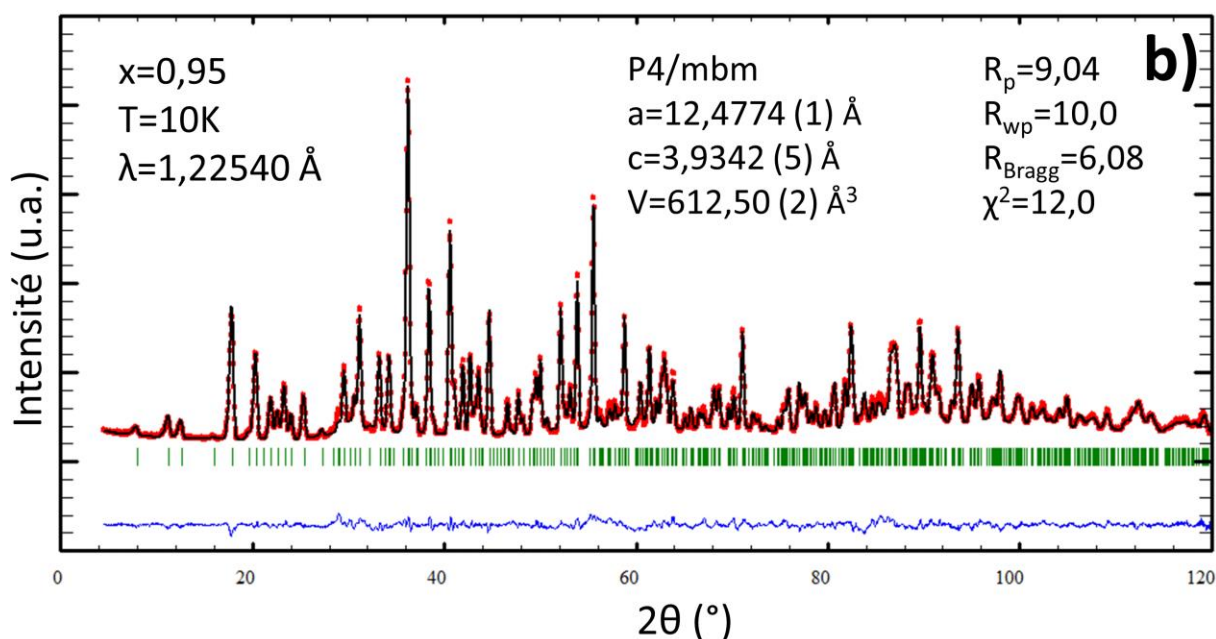


Figure III.59 : Diagrammes de diffusion neutronique à 10K expérimentale (points rouges) et simulé (ligne noire) pour Nd70 (a) et Nd95 (b). Enregistrement sur le spectromètre 3T2 au LLB, CEA Saclay.

Les facteurs d'agréments des affinements présentés dans le tableau III.9 sont acceptables, bien que légèrement élevés pour la composition Nd95. Cela confirme aussi l'impression de stabilité structurale plus grande dans le cas de Nd70 durant l'affinement. La diminution de ces quatre paramètres avec la température montre que l'écart à la symétrie de base associée au groupe d'espace P4/mbm diminue. On note aussi que la structure moyenne est beaucoup mieux décrite dans le cas du relaxeur pur, peut-être simplement parce qu'il est moins sujet à des cinétiques lentes et compliquées, et/ou moins affecté par d'éventuelles modulations structurales.

Rietveld	x=0,95					x=0,70		
	10K	220K	300K	350K	300K-R	10K	300K	350K
R_p	9,04	9,53	9,16	9,08	8,91	7,44	6,22	6,83
R_{WP}	10	10,5	9,78	9,4	9,41	8,08	6,56	7,18
R_{Bragg}	6,05	6,35	5,95	4,99	5,11	4,87	3,29	3,74
χ^2	12	11,9	9,78	8,88	9,13	5,85	3,4	3,96

Tableau III.9 : Caractéristiques qualitatives de l'affinement Rietveld de toutes les compositions $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ à partir des données de diffraction neutronique ($\lambda(0,70)=1,22516$ Å, $\lambda(0,95)=1,22540$ Å) dans le groupe d'espace P4/mbm.

Ces bonnes qualités d'affinements permettent d'envisager un examen approfondi des résultats. Comme précédemment, plusieurs niveaux d'analyses seront présentés : les déplacements atomiques, l'évolution des distances caractéristiques, la variation des volumes et distorsions d'octaèdres ainsi que des calculs de valences électrostatiques. Les variations de positions atomiques ne seront pas discutés en tant que telles, car elles ne présentent pas d'évolution significative. Elles sont à retrouver dans le tableau A.7 et A.8 de l'annexe A.4.3.

- Déplacements atomiques

Il est important de bien différencier deux types de comportements des atomes de la structure, comme la liste des déplacements atomiques en annexe A.4.3 l'indique. Une famille d'atomes (O(2), O(3), O(4), M(1), M(2) et B) vibre selon l'axe c, et une autre (A, O(1) et O(5)) dans le plan (ab). Ils ne sont pas décorrélables dans la discussion, car les mouvements atomiques sont obligatoirement coopératifs, mais nous avons néanmoins choisi de les traiter chacun de leur côté. Ainsi, sur les deux courbes ci-dessous (Figure III.60), nous avons représenté la première famille. Les affinements des déplacements atomiques anisotropes mettent en exergue une participation minime des oxygènes O(1), et encore dans une moindre mesure O(5), dans la vibration du réseau selon l'axe c. En effet, ils vibrent plutôt dans le plan (ab). C'est pourquoi ils ne sont pas présentés ci-après. L'analyse concernant les sites carrés et les oxygènes équatoriaux O(2), O(3) et O(4) est d'abord menée (Figure III.60).

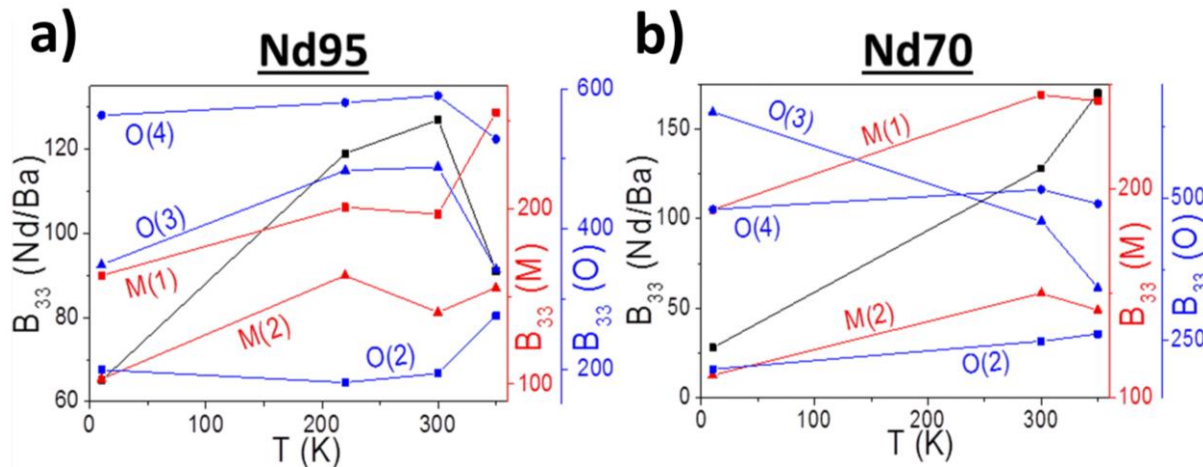


Figure III.60 : Variation des facteurs de déplacement atomique (\AA^2) suivant l'axe c (B_{33}) en température dans les sites carrés d'occupation Nd/Ba mixte, des deux sites octaédriques M(1) et M(2) et des oxygènes caractéristiques (O(2), O(3) et O(4)) pour les compositions 0,70 et 0,95. Les valeurs sont à diviser par 1000.

L'oxygène O(2), qui fait le pont entre deux sites octaédriques M(2), a un déplacement atomique bien moins important dans la direction c que O(3) et O(4), respectivement proche des sites carrés B et pentagonaux A, indiquant peut-être une plus grande rigidité de la structure en son endroit jusqu'à la phase ferroélectrique métastable.

Les oxygènes O(3) et O(4) présentent les déplacements atomiques les plus élevés et semblent bien les plus concernés par les distorsions du réseau anionique selon l'axe c dans les phases ferroélectriques et relaxeurs, en particulier O(3). A noter une légère baisse du déplacement atomique de O(3) et O(4) et une augmentation de O(2) marquant la différence entre la phase ferroélectrique métastable et la phase paraélectrique (Nd95). La même évolution est visible dans le cas du site B, tandis que les sites octaédriques évoluent différemment, mais de concert.

Les tendances sont significativement différentes entre les compositions Nd95 et Nd70, et confirment bien un comportement structural différent de ces deux phases.

Dans le cas de Nd70, on observe une évolution quasi-monotone du déplacement atomique, sur toute la gamme en température. A noter également le croisement observé entre O(3) et O(4), qui traduit probablement le relâchement d'une contrainte à proximité de cet atome.

On peut remarquer, concernant le déplacement des sites carrés B qu'à 340K $B_{33}(\text{Nd95})$ chute quand $B_{33}(\text{Nd70})$ augmente logiquement. La diminution observée dans Nd95 pourrait donc indiquer là encore le relâchement de contraintes, qui sont conséquentes pour ce site. On observe, quoiqu'il en soit, des évolutions essentiellement opposées dans l'intervalle 300-340K, entre les compositions Nd95 et Nd70. On peut imputer ces différences au passage d'un état ferroélectrique métastable vers un état paraélectrique du composé Nd95.

On peut rappeler que les théories récentes sur la ferroélectricité dans les pérovskites imputent la ferroélectricité aux déplacements et rotations des oxygènes formant les octaèdres [12]. Si tous les atomes semblent affectés par la transition ferroélectrique métastable dans Nd95, les oxygènes présentent cependant des paramètres de déplacement atomique deux à trois fois plus importants que les cations. On peut donc envisager qu'ils jouent un rôle prépondérant dans les propriétés diélectriques de ces TTB. De plus même si son existence n'est pas formellement établie, les oxygènes peuvent être affectés par une modulation structurale [13].

Une analyse comparative des environnements octaédriques a aussi été menée. Pour bien visualiser, les deux types d'octaèdres ainsi que l'environnement proche des sites carrés et pentagonaux (à la cote $x=0$) sont présentés dans la figure III.61.

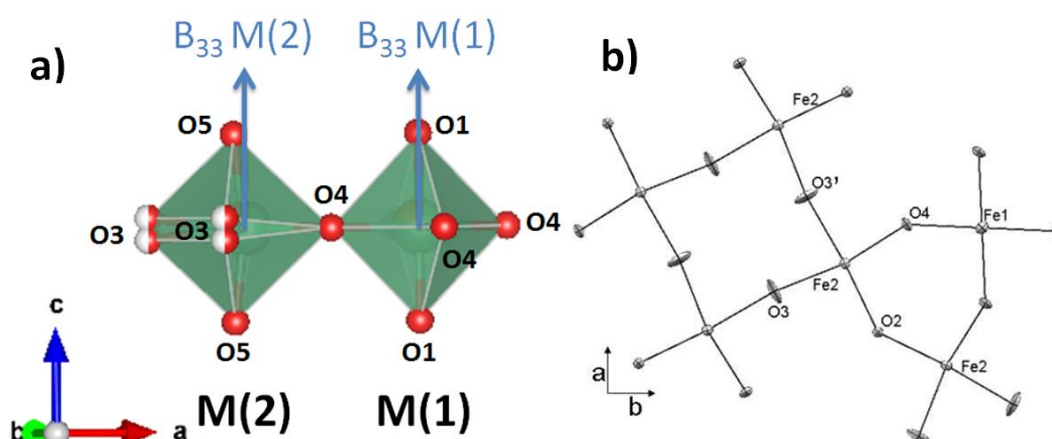


Figure III.61 : a) Représentation dans le plan (ac) légèrement basculée selon b des deux types d'octaèdres M(1) et M(2). L'oxygène O(2), qui assure la liaison entre tous les octaèdres M(2), se trouve masqué par l'octaèdre M(2). b) Représentation dans le plan (ab) à la côte $x=0$ de la structure.

Nous allons maintenant traiter du déplacement dans le plan (ab), plan de la modulation dans de nombreux TTB, des atomes situés à la cote $x=0,5$. Comme on peut le voir sur la figure III.62, le baryum en site pentagonal A a pour voisin quatre oxygènes O(5) et un O(1) à la côte $x=0,5$.

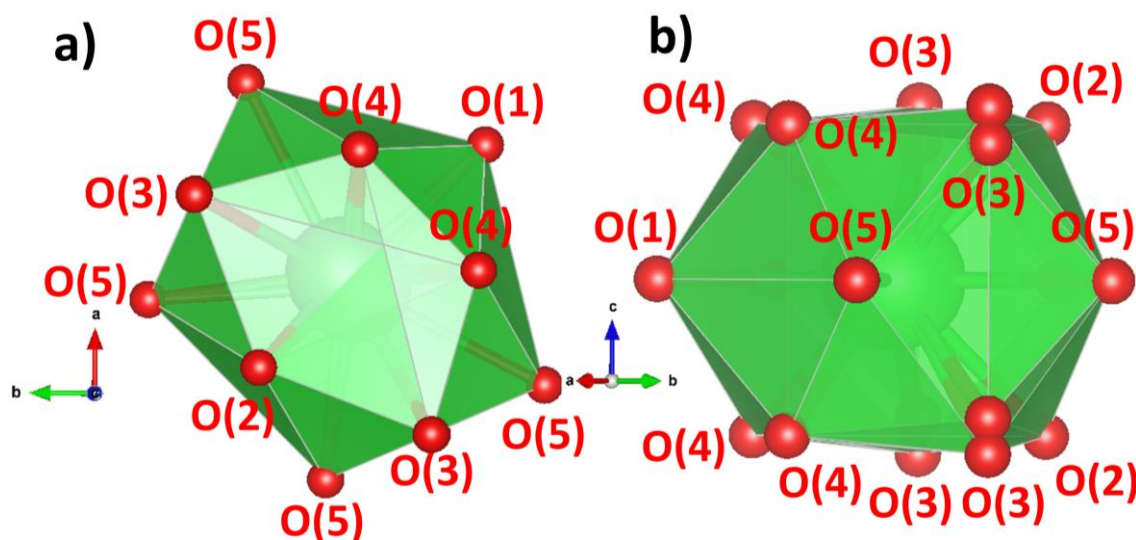


Figure III.62 : Environnement des polyèdres AO_{15} : a) dans le plan (ab), b) suivant l'axe c.

Il est donc intéressant de comparer les différents déplacements atomiques de tous ces atomes, que l'on sait impliqués dans une éventuelle modulation (non démontrée ici), sur un même graphique (Figure III.63).

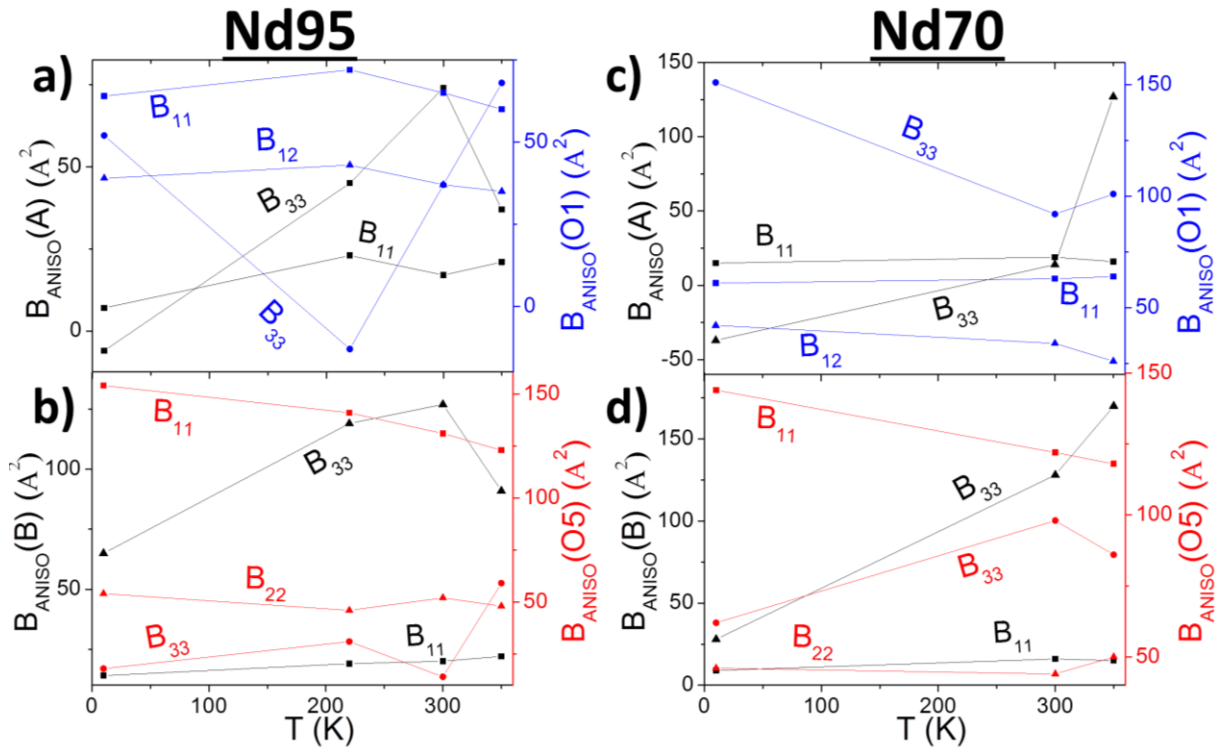


Figure III.63 : Variation des facteurs de déplacement atomique (\AA^2) en température des atomes situés à la côte $x=0$. Représentation des variations du site A et O(1) (a) et c)) et du site B (b) et d)

Aucune évolution particulière n'est à noter des B_{ANISO} de O(5), et ce, pour les deux composés Nd95 et Nd70, sinon la confirmation du déplacement préférentiel dans le plan (ab). De plus, la description de l'atome de baryum dans la phase relaxeur à 10K ne semble pas optimale car la valeur de B_{33} est négative dans les deux compositions. Il en est de même pour le B_{33} de O(1) dans la phase ferroélectrique intrinsèque de Nd95, ce qui ne semble pas être le cas dans les phases plus hautes températures. Ces derniers points sont confirmés par les facteurs d'agréments bien meilleurs en P4/mbm au-delà de 300K pour les deux composés.

L'évolution commune des facteurs de déplacements atomiques des sites carrés et pentagonaux est remarquable, et ce pour les deux échantillons. En effet, le réchauffement favorise l'agitation suivant l'axe c mais n'affecte que peu ou pas le déplacement dans le plan (ab). De plus, la diminution du déplacement B_{33} du site carré et pentagonal entre la phase ferroélectrique métastable et la phase paraélectrique malgré l'augmentation de la température, montre que la ferroélectricité est liée, directement ou indirectement, à ces sites.

L'absence de vraies tendances/différences dans les différentes phases diélectriques dans le plan (ab) pourrait être expliquée par la persistance de la modulation à température ambiante et de son extinction à plus haute température. La recherche de cette modulation dans les grains céramiques par microscopie électronique à transmission (MET) sera présentée en fin de chapitre.

- Variations des distances

Au préalable de l'étude de l'évolution du volume des polyèdres en température, intéressons-nous aux variations de distances dans les polyèdres BO_{12} , $\text{M}(1)\text{O}_6$ et $\text{M}(2)\text{O}_6$ (Tableau III.10).

	B-O(3) x4	B-O(3') x4	B-O(5) x4	M(1)-O(1) x2	M(1)-O(4) x4
Nd70-10K	2,571(9)	2,884(9)	2,657(3)	1,971(1)	1,961(2)
Nd70-300K	2,582(6)	2,885(6)	2,668(2)	1,974(1)	1,967(1)
Nd70-350K	2,578(6)	2,886(6)	2,675(3)	1,974(1)	1,968(2)
Nd95-10K	2,532(5)	2,901(5)	2,642(4)	1,967(1)	1,973(2)
Nd95-220K	2,550(6)	2,900(6)	2,645(5)	1,969(1)	1,971(2)
Nd95-300K	2,557(6)	2,899(6)	2,653(3)	1,970(1)	1,976(2)
Nd95-350K	2,554(6)	2,888(6)	2,656(3)	1,971(1)	1,971(3)
Nd95-300K-R	2,555(6)	2,886(6)	2,653(3)	1,970(1)	1,971(2)
	M(2)-O(2) x1	M(2)-O(3) x1	M(2)-O(3') x1	M(2)-O(4) x1	M(2)-O(5) x2
Nd70-10K	1,994(2)	2,015(4)	2,008(4)	1,906(3)	1,980(1)
Nd70-300K	1,997(2)	2,019(3)	2,012(3)	1,905(2)	1,982(1)
Nd70-350K	1,992(2)	2,020(3)	2,015(3)	1,910(2)	1,982(1)
Nd95-10K	1,987(3)	2,024(4)	2,002(4)	1,894(3)	1,977(1)
Nd95-220K	1,987(3)	2,022(4)	2,013(4)	1,892(3)	1,980(1)
Nd95-300K	1,991(3)	2,019(4)	2,017(4)	1,892(3)	1,980(2)
Nd95-350K	1,990(3)	2,029(4)	2,010(4)	1,900(3)	1,981(1)
Nd95-300K-R	1,989(3)	2,025(4)	2,010(4)	1,897(3)	1,980(2)

Tableau III.10 : Distances (Å) cations-oxygènes dans les sites B et octaédriques M(1) et M(2).

L'ajout conséquent de baryum dans le site carré B n'affecte que très peu les distances B-O(5) et un peu plus les distances B-O(3), qui s'allongent. La très grande stabilité en température, et en composition, des distances cation-anion en site octaédrique est également remarquable. En l'absence de changement structuraux significatifs dans la structure moyenne, avec la composition et/ou la température, il devient légitime de penser que la perturbation à l'origine des propriétés diélectriques est une modulation structurale, commune aux deux systèmes.

- Variations des volumes et distorsion des octaèdres

S'il est intéressant de comparer les distances et les positions atomiques, l'analyse des volumes des octaèdres s'avère être une méthode pertinente pour mettre en exergue des distorsions et leurs évolutions en température [35]. Dans le cadre de notre étude, l'analyse est facilitée par l'absence de changements structuraux majeurs.

Le calcul de ces volumes est réalisé par le logiciel de tracé de structure cristalline VESTA [33]. Dans le cas des pérovskites ABO_3 , par exemple, le taux de distorsion est souvent quantifié par le rapport polyédrique V_A/V_B . Ici, nous allons envisager le rapport $V_{M(1)}/V_{M(2)}$ et tracer son évolution en température. Il est important de préciser que nous n'avons malheureusement pas pu calculer le volume des polyèdres BO_{12} pour toutes les températures et compositions, peut-être le signe d'une distorsion. Ils ne seront donc pas présentés ici.

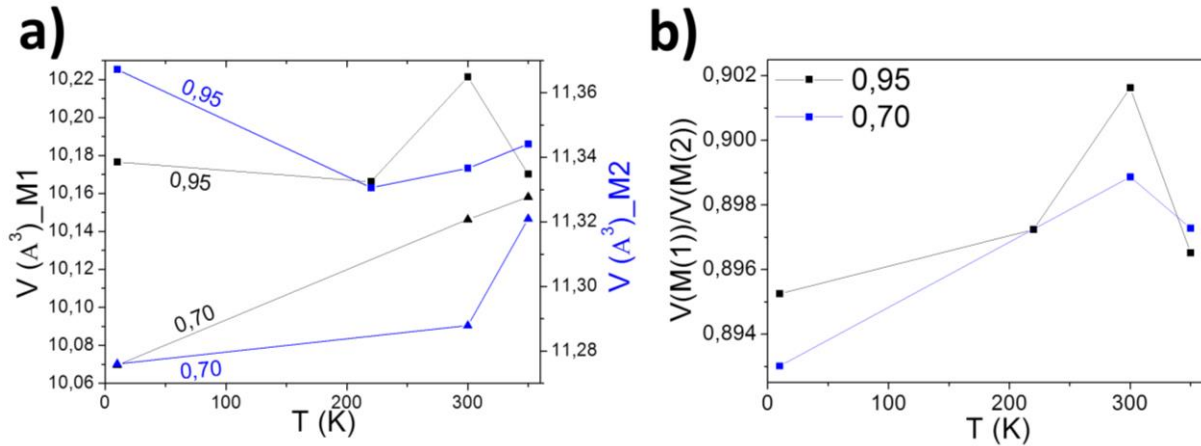


Figure III.64 : a) Dépendance en température du volume des octaèdres M(1) et M(2) des composés Nd95 et Nd70; b) Dépendance en température du rapport de ces volumes $V(M(1))/V(M(2))$.

Pour les deux composés étudiés, les volumes des octaèdres distordus M (2) sont plus importants (d'environ 10%) que ceux des octaèdres réguliers M(1). Tout en confirmant une fois de plus la similarité cristallographique des deux composés, cette observation pose une fois de plus la question du rôle respectifs des octaèdres M(1) et M(2) dans la signature diélectrique, car tant que la distribution reste statistique, ceux-ci devraient avoir le même volume. De plus, nous pouvons voir une différence de volume d'octaèdres entre Nd70 et Nd95 à basse température, alors que cet écart est réduit à température ambiante. Le volume des octaèdres M(1) de Nd70 augmente assez linéairement suivant la dilatation thermique et ne présente pas d'anomalie à proximité de la transition relaxeur. Le volume des octaèdres M(2) augmente sensiblement lorsque la température augmente de 300 à 350K, mais là encore sans lien direct avec la transition relaxeur qui a lieu à des températures bien plus basses.

Des mesures mieux résolues en température, tous les 50K par exemple, permettraient une meilleure analyse de celui-ci.

Le cas de Nd95 pose beaucoup plus de questions. Il ne suit en aucun cas la dilatation thermique, avec une diminution du volume des deux octaèdres entre la phase relaxeur et la phase ferroélectrique, puis une augmentation lente pour l'octaèdre M(2). A 300K, dans la phase ferroélectrique métastable, on peut remarquer que le volume des octaèdres M(1) augmente brusquement, en raison de l'allongement de la distance M(1)-O(4).

Si nous n'avons pas pu quantifier avec certitude le volume des polyèdres du site carré B, nous avons pu mesurer leur indice de distorsion (noté D). Ce calcul d'indice de distorsion, appelé indice de distorsion de Baur, vient du logiciel VESTA, comme pour le calcul des volumes polyédriques [36]. Il est défini à travers la formule suivante :

$$D = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}} \quad (\text{Equation III.5})$$

où l_i est la distance de l'atome central à l'atome i , et l_{av} est la distance moyenne dans le polyèdre.

Comparons maintenant ces indices pour les deux octaèdres et le site carré B (Figure III.65).

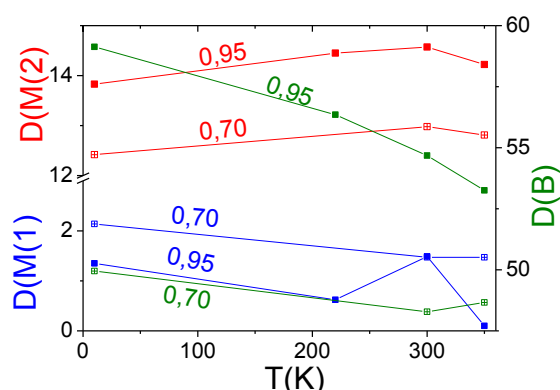


Figure III.65 : taux de distorsion des sites octaédriques M(1) et M(2) et du site carré B en fonction de la température.

Le taux de distorsion des octaèdres M(2) est bien supérieur à celui des octaèdres M(1), comme attendu en considérant leurs symétries respectives. Le taux de distorsion des polyèdres du site B (Figure III.65), notés BO_{12} est élevé et diminue avec la température, notamment pour Nd95.

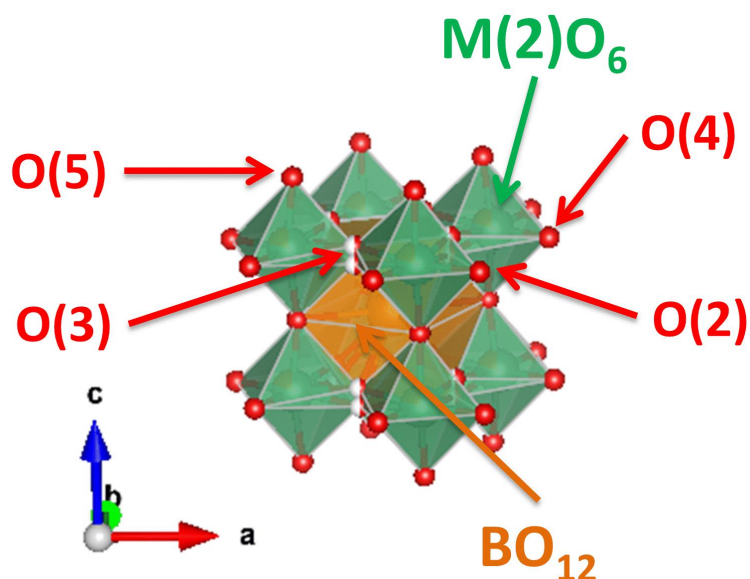


Figure III.66: Représentation du site carré B encadré par 8 sites octaédriques M(2).

En revanche, les octaèdres M(2), plus proches voisins des polyèdres B, voient quant à eux leur distorsion augmenter avec la température, et atteindre un maximum à 300K (phase ferroélectrique métastable). Cela va aussi dans le sens de l'analyse des déplacements atomiques, avec une forte distorsion selon c pour les oxygènes équatoriaux et selon (ab) pour les oxygènes O(5) et O(1). On remarque enfin une distorsion plus marquée (mais toujours faible) pour l'octaèdre M(1) dans la phase ferroélectrique métastable. Cette observation est la seule pouvant se rattacher assez directement à la réponse diélectrique de cette composition.

- Valences électrostatiques

Afin de compléter ces analyses en température, une analyse des environnements a été entreprise, via des calculs de valence électrostatique. Ces calculs ont été menés de la même manière que celle décrite dans le chapitre II. Quelques précisions sont néanmoins à apporter sur le détail du calcul. En effet, nous avons choisi, étant donné l'impossibilité de les affiner, de choisir une occupation statistique équivalente pour les sites octaédriques M (1) et M (2). De même nous avons fait un calcul statistique de l'occupation mixte des sites B, à savoir 70/30 et 95/5 pour respectivement Nd70 et Nd95.

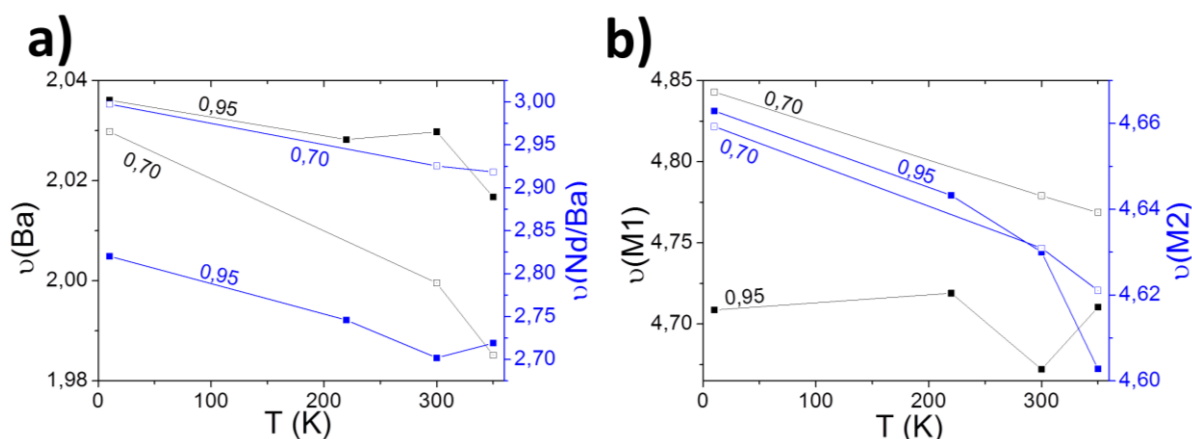


Figure III.67 : Evolution en température des valences électrostatiques des composés Nd70 et Nd95: a) du baryum (site A) et néodyme (site B) ; b) des sites octaédriques M(1) et M(2).

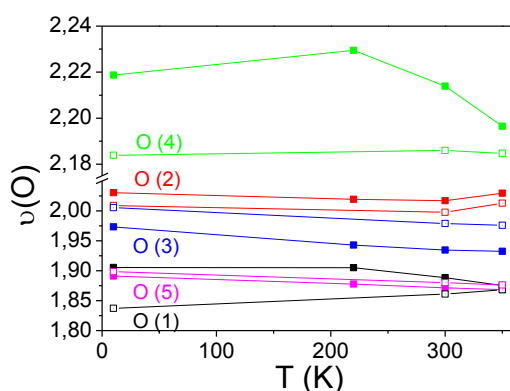


Figure III.68 : Evolution en température des valences électrostatiques des composés Nd70 (carrés vides) et Nd95 (carrés pleins) des oxygènes O(1) (noir), O(2) (rouge), O(3) (bleu), O(4) (vert) et O(5) (violet).

Les valences du baryum et du site mixte B (noté Nd/Ba dans la figure III.67) évoluent en température de la même manière pour les deux compositions, à savoir une diminution lente. On remarque aussi que le baryum a une valence électrostatique proche de la théorie (~ 2) alors que le site carré mixte Nd/Ba exhibe un certain écart avec celle-ci. De plus, la valeur de Nd70 (théoriquement 2,7) est supérieure à celle de Nd95 (théoriquement 2,95), en contradiction significative avec nos attentes. De même, les oxygènes proches du site carré (à savoir O(3) et O(5)) ont une valence plus forte dans le composé Nd70. Cette dernière observation est cohérente avec la valence calculée pour le site carré, mais incohérente avec la répartition Ba/Nd dans les sites carrés du TTB Nd70.

Il convient de commenter les valences des oxygènes. En effet, la valence est importante à la côte $x=0$ (surtout $v(\text{O}(4)) \sim 2,20$) et est en contrepartie particulièrement faible à la côte $x=0,5$ ($v(\text{O}(1)\&\text{O}(5)) \sim 1,90$), ce qui était déjà le cas dans les études structurales DRX et neutrons précédentes sur poudres ou monocristaux [4].

Ceci pourrait être dû à une mauvaise description du réseau anionique par la structure moyenne, en lien avec une probable modulation structurale.

Afin de mieux appréhender les évolutions des cations et oxygènes constitutifs des octaèdres, la figure III.69 en rassemble les données.

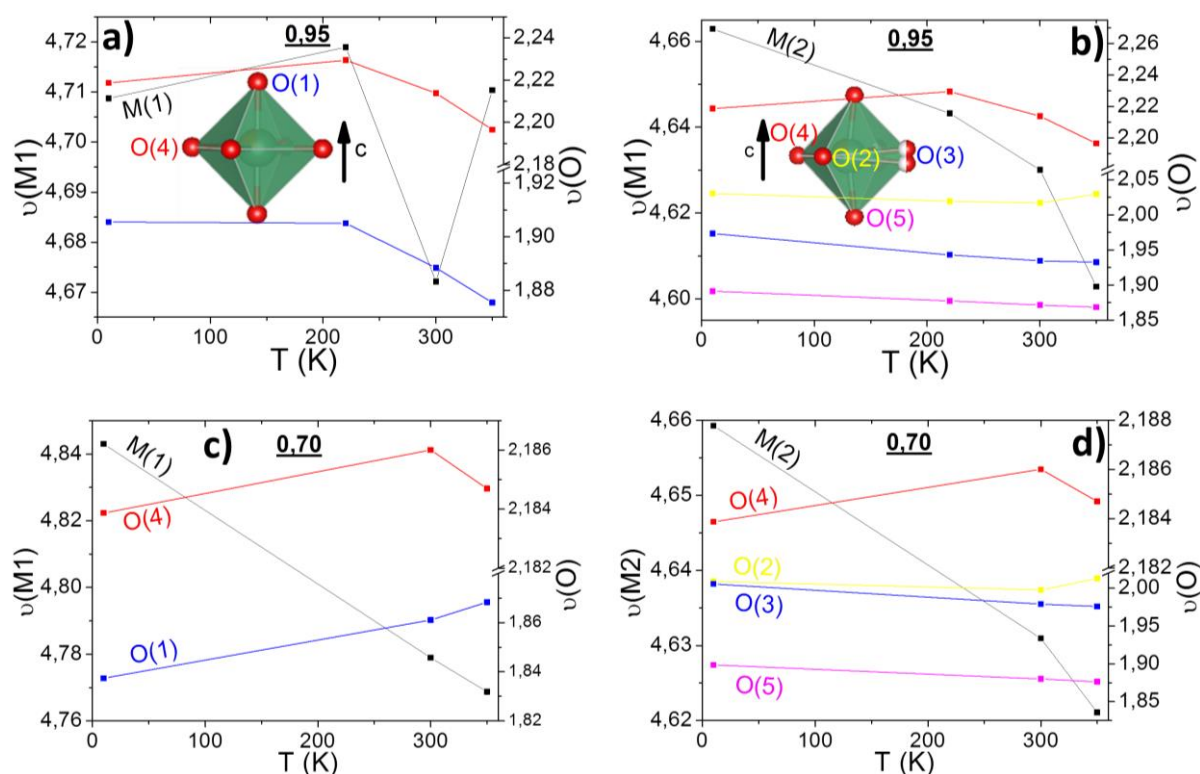


Figure III.69 : Nd95 et Nd70 ; a) et c) : valence électrostatique dans le site M(1) ; b) et d) : valence électrostatique dans le site M(2).

Les évolutions de valences des oxygènes sont très faibles et peu discutables. On note simplement une baisse de la valence des octaèdres avec la température pour les deux compositions.

L'étude de la structure moyenne par diffraction des rayons X et neutronique sur poudre à l'ambiante ont confirmé la structure quadratique de groupe d'espace P4/mbm. La description du réseau cationique et anionique est satisfaisante et cohérente avec les études précédentes sur des systèmes similaires [4]. Néanmoins, les déplacements atomiques négatifs dans le plan ab des oxygènes O(1) et O(5) indiquent une description insuffisante de la position exacte de ces anions. Les thermodiffractogrammes des neutrons n'ont pas permis de mettre clairement en avant la structure non-centrosymétrique P4bm par rapport à P4/mbm, traduisant simplement une grande stabilité de la structure en température.

Les substitutions en site B du néodyme par le baryum augmentent fortement les liaisons dans les polyèdres BO_{12} , comme il était attendu.

Il a néanmoins été impossible de relier une quelconque observation structurale avec le comportement diélectrique de la solution solide et du crossover.

III.3.3 Etude de la modulation sur les céramiques Nd95 et Nd60 par diffraction électronique

III.3.3.1 Description incomplète de la structure moyenne

Comme nous l'avons précédemment introduit dans le chapitre II, la modulation dans les TTB, quand elle est présente, s'établit dans le plan *ab*, et est préférentiellement portée par les atomes en sites pentagonaux et les oxygènes O(1) et O(5) apicaux. Les indices de sa présence dans la résolution de la structure moyenne, que ce soit sous forme monocristalline (*Cf.* chap. II, [36]) ou céramique [38] sont souvent issues d'une double constatation : certains atomes peuvent avoir une partie de leur déplacement anisotropiques négatifs (sans cohérence physique si la structure est bien décrite) et/ou alors certains atomes sont très fortement agité dans une direction ou un plan particulier.

Dans notre cas, si l'on se penche sur les valeurs de déplacements anisotropiques (Tableau A.7 et A.8 de l'annexe A.4.3) issus de la diffraction neutronique sur poudre, plusieurs aberrations ou déplacements importants ressortent, et sont en complet accord avec la bibliographie et notre étude précédente sur monocristaux dans le chapitre II. En effet, on remarque par exemple que le déplacement atomique dans le plan *ab* de l'oxygène O(5) B₁₂(O(5)) ou que le déplacement atomique dans la direction *c* du baryum B₃₃(Ba) (à basse température pour ce dernier) sont significativement négatifs. De même, les déplacements atomiques des oxygènes équatoriaux O(2), O(3) et O(4) selon l'axe *c* ou le déplacement atomique dans les directions *a* et *b* des oxygènes apicaux O(1) et O(5) sont particulièrement élevées. Ces indices se transforment vite en soupçons, qui appuyés par l'étude structurale sur monocristal, nous ont poussés à chercher la modulation dans les grains céramiques. Il est bon de préciser que si la modulation est bien dans le plan *ab*, tout déplacement qu'elle suscite dans une direction ou un plan, la structure doit la compenser par ailleurs. Il n'y a donc pas anachronisme à relier les forts déplacements selon l'axe *c* des oxygènes équatoriaux.

III.3.3.2 Diffraction électronique par microscopie en transmission

Afin de vérifier la présence d'une modulation dans les céramiques de notre solution solide, l'utilisation du microscope électronique à transmission pour y réaliser de la diffraction électronique est devenue indispensable.

Afin de bien observer les plans atomiques, et le vecteur de modulation dans la structure TTB, une représentation avec indexation des atomes est donnée sur la figure III.70.

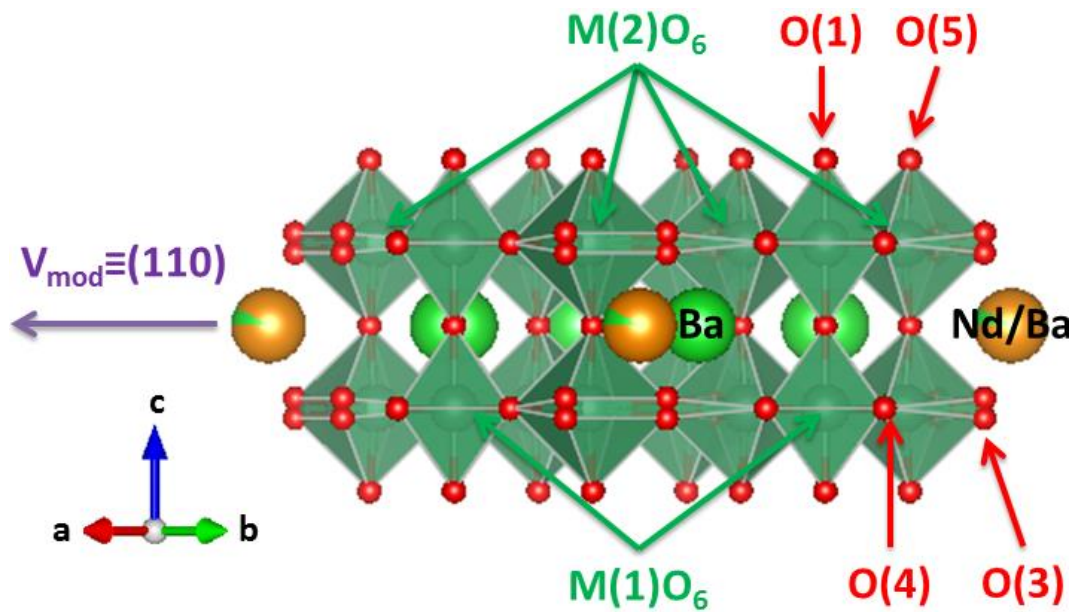


Figure III.70 : Représentation de la structure TTB issue de la structure moyenne de Nd95 affinée de données de diffractions neutronique sur poudre à la température ambiante.

La discussion inévitable, et déjà abordée dans le chapitre II, concerne le lien éventuel entre la modulation (commensurable ou incommensurable) et les propriétés physiques, ici diélectriques. Nous avons donc entrepris des mesures de diffraction électronique sur les céramiques broyées. La vérification de l'homogénéité, ou non, de la phase TTB à travers les grains sondés, par l'étude de leur quadraticité ou de leur vecteur de modulation a ainsi pu être menée. Il convient avant d'aller plus loin de préciser à nouveau (comme dans le chapitre II) que pour des raisons expérimentales (limitation du tilt) il est impossible de prospecter pour chaque grain à la fois sa quadraticité et son vecteur de modulation.

Pour ce faire, nous avons pu sonder deux compositions antagonistes Nd95 et Nd60, qui pour rappel exhibent respectivement le crossover ferroélectrique-relaxeur et une transition relaxeur simple. Toutes deux ont été mesurées à la température ambiante et sont donc dans l'état paraélectrique. Au cours de deux demi-journées de mesures sur un microscope électronique à transmission JEOL 2100 (Canon LaB₆), nous avons pu effectuer des clichés de diffraction sur neuf grains de Nd95 et sept dans le cas de Nd60. Dans la suite les grains seront assimilés à des monocristaux et seront dénommés comme tels.

- Des écarts à la quadraticité ?

Des vérifications de la quadraticité des céramiques ont pu en premier lieu être effectuées sur deux monocristaux de chaque échantillon céramique broyé. Pour ce faire, nous avons enregistré des clichés de diffraction électronique selon l'axe de zone $[001]$ (Figure III.71), et ceux-ci révèlent un bon accord avec une symétrie quadratique, et sont compatibles avec les groupes d'espaces centrosymétrique $P4/mbm$ et non-centrosymétrique $P4bm$.

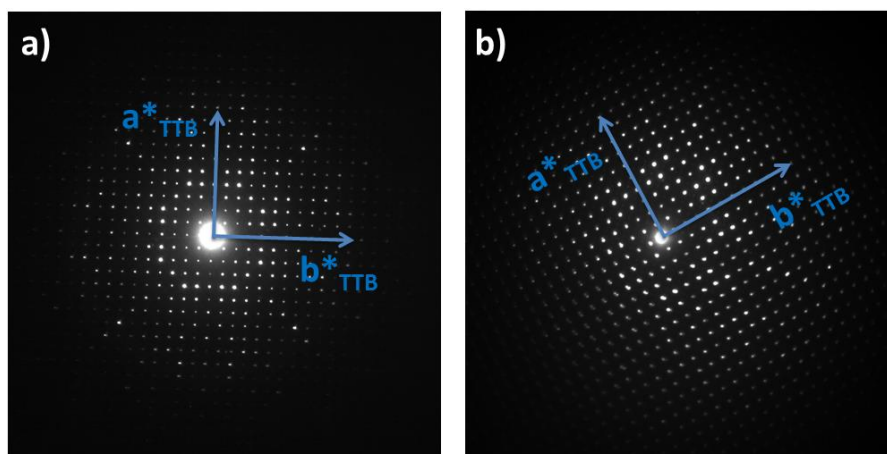


Figure III.71 : Clichées de diffraction électronique selon l'axe zone $[001]_{TTB}$ de :a) Nd60, 1^{er} cristal b) Nd95, 1^{er} cristal, zoom X1200. *Les directions cristallographiques de la maille quadratique TTB simple sont données en bleu.*

Néanmoins, lorsqu'on effectue un agrandissement du cliché a) relatif au cristal 1 de l'échantillon Nd60 (Figure III.72), on révèle des points blancs très (très !) peu lumineux aux coordonnées $(h/2 ; h/2 ; 0)_{TTB}$. Cela indique la présence d'une modulation commensurable se traduisant par une surstructure de paramètres de mailles $a'=b'=\sqrt{2}a_T$ et $c'=c_T$, déjà largement répertoriée dans la littérature à travers l'étude de composés TTB tels que les relaxeurs $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ (SBN40) ou $Sr_2NaNb_5O_{15}$ (SNN) [39].

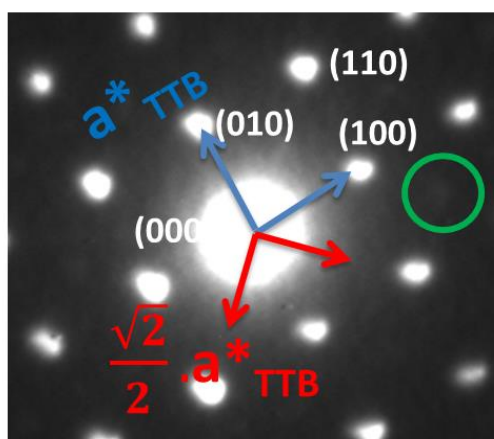


Figure III.72 : Cliché de diffraction électronique d'axe de zone $[001]_{TTB}$ d'un monocristal de l'échantillon Nd95. Les structures et surstructures quadratiques sont indiquées respectivement en bleu et rouge ; le cercle vert montre un nœud réciproque de la surstructure quadratique TTB'.

L'observation de cette surstructure commensurable n'a pu être faite que sur un monocristal de Nd60, et ne l'a jamais été pour Nd95. Cependant cela ne signifie pas que de telles surstructures ne soient pas présentes dans certains grains de Nd95, ou dans une certaine gamme de température.

Les calculs de quadraticité sont reportés dans le tableau III.11 ci-dessous. Ils ont été fait en comparant les distances entre le point principal (000) et deux point à 90° , usuellement (100) et (010).

	Numéro cristal	Ecart à la quadraticité (%)
Nd95	1	1,6
	4	2,2
Nd60	1	0,6
	3	2,5

Tableau III.11 : mesures de quadraticité sur les céramiques Nd95 et Nd60.

Comme on peut le voir dans ce tableau, si orthorhombicité il y a, elle est faible et de l'ordre de 2%. Si on se permet une telle approximation, c'est qu'il faut rester critique sur la précision de la diffraction électronique. On considère ainsi, malgré quelques écarts, que tous les grains sont quadratiques avec, pour certains, des surstructures apparentes traduisant une modulation *a priori* commensurable (Cf. chap II). De plus il est, statistiquement et expérimentalement, impossible de distinguer les deux solutions solides sur ces seules considérations.

- Une distribution de modulation ?

L'observation de la modulation se fait couramment selon l'axe de zone $[110]$. Nous avons pu effectuer de tels clichés et ainsi mesurer la modulation de 4 grains de chaque échantillon (Figure III.73 et III.74). Cela reste insuffisant pour tirer une tendance statistique (au moins 30 mesures sur des grains différents) mais suffisant pour confirmer les observations faites sur les cristaux et ces systèmes en général (Figure III.73).

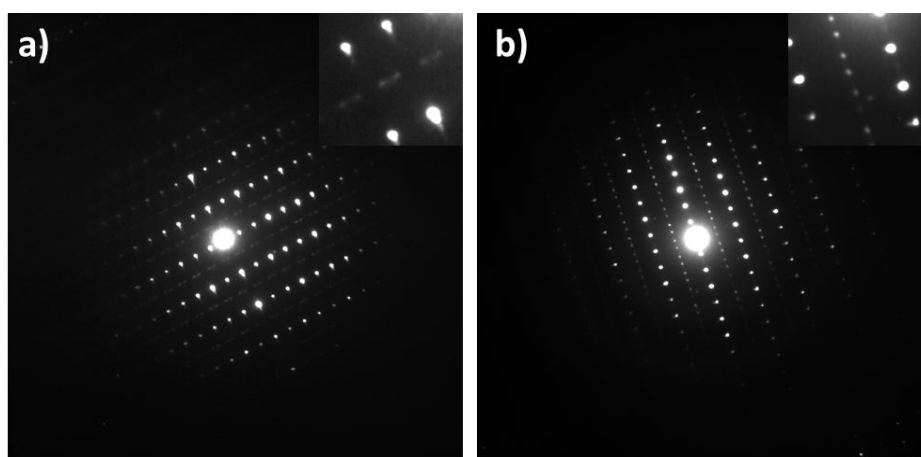


Figure III.73 : Clichés de diffraction électronique de l'axe de zone $[110]_{\text{TTB}}$ de Nd95 des cristaux : a) numéro 1 ; b) numéro 4.

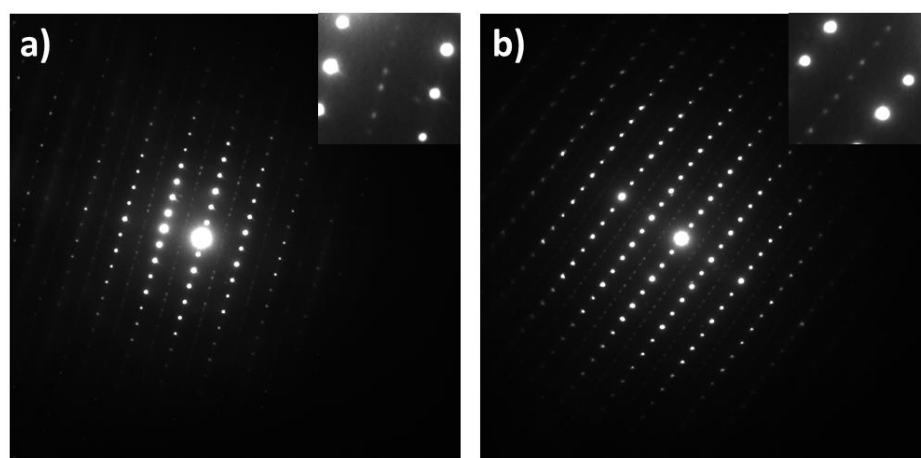


Figure III.74 : Clichés de diffraction électronique de l'axe de zone $[110]_{\text{TTB}}$ de Nd60 des cristaux : a) numéro 1 ; b) numéro 4.

Il est bon de rappeler avant toute analyse qu'il n'était pas trivial d'observer la modulation dans cette solution solide, et que ces premières preuves formelles et directes quant à son existence incitent à considérer qu'il en est de même pour d'autres solutions solides similaires.

On observe donc bien la modulation bidimensionnelle dans les strates intermédiaires aux coordonnées $z=1/2$, particulièrement visibles sur les agrandissements (encadrés en haut à gauche des clichés). Nous n'avons en revanche pas pu mettre en évidence de tâches caractéristiques du 2^{ème} ordre de la modulation. En plus du calcul possible du paramètre de la modulation bidimensionnelle α , caractéristique de sa périodicité, nous avons également utilisé le paramètre δ , appelé paramètre d'incommensurabilité, comme dans le chapitre II. Ce dernier traduit l'écart de la modulation incommensurable avec le cas commensurable où $\delta=0$. Ces données sont disponibles dans le tableau III.12 ci-dessous.

	Numéro cristal	Paramètre α	δ
Nd95	6	0,18	0,008
	7	0,27	0,006
	8	0,30*	0,111
	9	0,28	0,106
Nd60	4	0,17	0,245
	5	0,28*	0,115
	6	0,29*	0,186
	7	0,28	0,172

Tableau III.12 : Relevé des paramètres de modulation et d'incommensurabilité pour différents grains des composés Nd95 et Nd60. *Les sigles * sont une indication de calculs difficiles des paramètres α et δ dus à la mauvaise qualité d'un cliché.*

Les paramètres de modulation α , calculés bien moins précisément qu'en DRX sur monocristal, sont soit proches de 0,17-0,18 soit proches de 0,27-0,30. Cette dernière gamme de valeur est en accord avec le paramètre α déjà observé en DRX sur monocristal et en MET sur les cristaux de TTB lanthane, et sur des cristaux obtenus par la méthode des flux et analysés en DRX sur monocristal [10]. Il n'y aucune tendance claire en revanche entre les deux compositions.

Cependant, lorsque l'on observe les paramètres d'incommensurabilité δ , une tendance semble se dégager : celui-ci est fort pour l'échantillon Nd60 et a contrario plutôt faible pour l'échantillon Nd95. L'exploitation de ce résultat sera discutée ci-après.

III.3.3.3 Liens modulation-structure-propriétés diélectriques

Si l'on considère que les grains sont homogènes en composition entre eux au sein d'une même céramique (*a priori* vrai, mais pas vérifiable), ce résultat fait directement écho à l'insertion du baryum en site carré, qui génère d'importantes contraintes pouvant influencer sur l'incommensurabilité [39]. En effet, les études des solutions solides SBN dans les années 1980-1990, sur cristaux et céramiques, ont permis de relier largement la défavorable dissolution du baryum dans les sites carrés à une augmentation du désordre cristallographique impactant la modulation [40, 41]. Ainsi, ceux-ci, qui se dissolvent plus facilement dans les sites plus larges pentagonaux, contraignent la maille et plus particulièrement distordent les octaèdres d'oxygènes M(2) (Figure III.69) et provoquent de pair l'élargissement et la diffusivité des anomalies diélectriques. De plus, la dissolution progressive et aléatoire de baryum dans les sites carrés s'accompagne d'une augmentation de la contrainte sur la maille et de désordre (comme les lacunes peuvent aussi le provoquer [4]) et d'un écart à la commensurabilité de plus en plus important. En résumé : la modulation, physiquement displacive, vise avant tout par des déplacements des oxygènes apicaux des octaèdres M(2) (provoquant un basculement des octaèdres et donc un déplacement coopératif de tout le réseau anionique), à diminuer l'énergie de surface du plan (ab). Dans ce cadre, la contrainte de la dissolution « désordonnante » du baryum en sites B l'écarte tout simplement du cas idéal commensurable. La modulation est intrinsèque aux TTB, l'écart à la commensurabilité dépend des systèmes, de la taille des atomes insérés ou du taux de lacunes en sites carrés et donc de la contrainte résultante sur la maille. Enfin, cette observation est cohérente avec la diminution de l'entropie structurale du TTB avec la diminution du ratio Ba/Sr dans les sites carrés [41].

Tous ces résultats et observations sont cohérents avec les premières observations de notre système, où en outre le paramètre d'incommensurabilité δ diminue avec le taux de baryum en sites B. On peut légitimement rapprocher ces deux études et étendre à notre solution solide : le remplacement du néodyme par le baryum, beaucoup plus volumineux, crée des contraintes structurales écartant la modulation du cas commensurable.

Deux réserves sont à apporter cependant :

- La taille des grains influence la modulation et ses paramètres [42]. En effet, l'énergie de surface ab, abaissée par la modulation, dépend de la géométrie et de la taille des grains. Nous pouvons supposer que nous n'avons pas une grande distribution de taille, mais pas l'affirmer. De plus nous ne connaissons pas les couples (taille de grain)-(paramètre α - δ). Enfin nous avons broyé les céramiques, ce qui, en faisant cas de la remarque précédente, peut donc influencer sur ces paramètres.

- Les lacunes influence le désordre dans la maille, ainsi que les paramètres de modulations. Nous ne pouvons pas ici mesurer ni leur taux, ni leur distribution en fonction des grains.

Ainsi, la modulation est associée à un basculement des octaèdres qui provoque l'apparition d'une polarisation dans le plan (ab) autour des sites carrés B (Figure III.75).

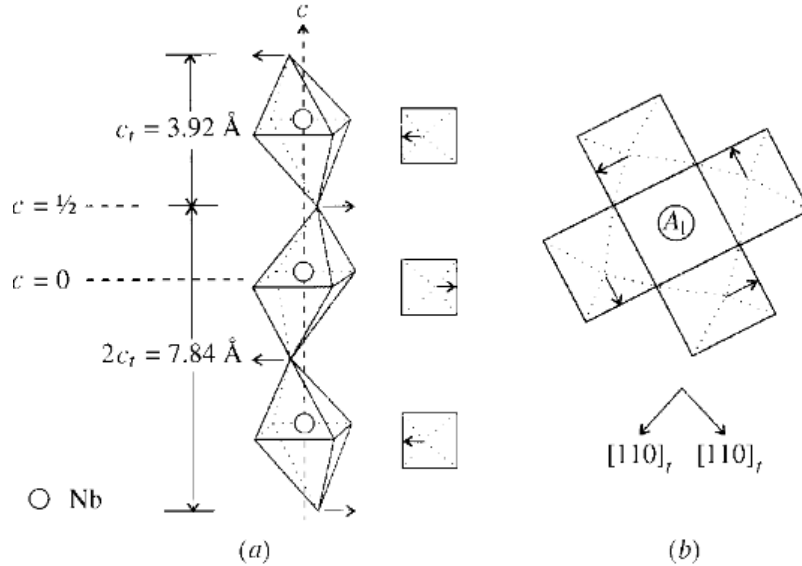


Figure III.75 : a) Chaîne d'octaèdres d'oxygène selon l'axe c de SBN montrant une distortion orthorhombique révélant le doublement de l'axe c ; b) Vue selon l'axe [001] du site carré B et le déplacement des oxygènes apicaux (flèches) [42].

Igor Levin et Martin C. Stenett attribuent de leur côté la transition de phase paraélectrique- ferroélectrique dans les TTB titano-niobates $\text{Ba}_2\text{La}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Nb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ à une transformation discontinue de type *non-lock-in* d'une structure incommensurable basculée (*tilt*) à une surstructure commensurable [43]. Pour cela ils confirment un lien fort entre la rotation des octaèdres et la polarisation, comme dans les pérovskites $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ [44]. L'analogie avec les pérovskites est encore plus poussée plus loin : la force motrice permettant le basculement commensurable augmente à mesure que le rayon de la terre rare insérée diminue. Au-delà de $x=0,75$, il n'y a ainsi plus de ferroélectricité, et simplement une transition relaxeur, et les études par diffraction électronique en température montrent que la structure est toujours modulée incommensurablement.

Le rapprochement avec notre étude (et plus largement l'étude Pr/Nd ou Eux) est tentant, mais il ne sera effectif (ou non) que lorsque des mesures en températures de diffraction électronique auront été réalisées. Si l'on accepte néanmoins la comparaison, une dynamique de la modulation (entre réchauffement et refroidissement) sera également à prendre en compte pour expliquer notre hystérèse de 50 à 60K du pic ferroélectrique.

Si l'on compile les observations de Lee et Stenett, on peut ainsi expliquer le profil du crossover de la solution solide : d'abord une augmentation de la diffusivité et un élargissement de la transition puis sa disparition et la formation d'une unique transition relaxeur.

Conclusions du chapitre III

L'étude cristallographique de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ a confirmé la forte corrélation entre le rayon moyen de l'atome inséré en site carré B et le volume de maille de la charpente TTB, déjà entrevus lors des précédentes investigations sur différentes solutions solides [1, 4, 5]. Les différentes études diélectriques, mesures diélectrique, pyroélectriques, piézoélectriques et de cycles d'hystérèses ferroélectriques ont également corroboré la relation intime entre la composition des sites B et le comportement diélectrique. Pour les compositions $x > 0,85$, un crossover ferroélectrique-relaxeur a été mis en évidence. A l'inverse, lorsque $x \leq 0,80$, les composés présentent des profils diélectriques purement relaxeurs. Les différentes caractérisations et affinements, comme par exemple les ajustements Vogel-Fulcher, ont permis d'accréditer l'état basse température à un état relaxeur, plutôt que verre dipolaire. Celui-ci voit sa dispersivité augmenter avec la substitution et se singularise des relaxeurs canoniques par l'impossibilité d'obtenir des cycles d'hystérèses ferroélectriques notamment.

Une forte hystérèse de la transition ferroélectrique a également pu être mise en évidence par des mesures diélectriques en refroidissement et en réchauffement, attestant d'un état ferroélectrique métastable, et fait ressortir un cas limite pour $x = 0,85$. Sa mesure en réchauffement conduit au crossover quand la mesure en refroidissement ne possède qu'une simple transition relaxeur. Les transitions ferroélectriques et relaxeurs en refroidissement répondent à la loi de Curie-Weiss, qui a indiqué la présence de fortes interactions antiferroélectriques.

Les analyses structurales par diffractions des rayons X et neutroniques sur poudre à la température ambiante ont confirmé la structure quadratique en $P4/\text{mbm}$ centrosymétrique de toutes les compositions. Une étude en température (jusqu'à 10K) de deux compositions antagonistes, Nd70 et Nd95, a confirmé les résultats à l'ambiante : une bonne description de la structure moyenne, à part pour les oxygènes O(1) et O(5) dont le déplacement atomique dans le plan est négatif. La perturbation structurale associée est une modulation displacive bidimensionnelle, similaire à celle observée dans les cristaux (Cf. Chap I, [4]). Cette modulation a pu être mesurée pour deux compositions, Nd60 et Nd95, sur plusieurs grains céramiques broyés en diffraction électronique dans une enceinte de microscope à transmission.

Un début de corrélation a pu être fait entre l'augmentation de la contrainte stérique des sites B, par dissolution progressive du baryum, et l'extinction de la ferroélectricité au profit d'un état simple relaxeur. En effet, le taux de baryum dans les sites B conditionne l'écart à la commensurabilité de la modulation au sein de la structure TTB et agit comme suppresseur d'une possible transition ferroélectrique lorsque son taux est trop important. Enfin, la modulation a probablement une dynamique bien particulière, liée à l'hystérèse ferroélectrique, que nous n'avons pas pu vérifier cependant.

C'est une des ouvertures de ce chapitre : mesurer la modulation en température par diffraction électronique et vérifier la transition incommensurable-commensurable à l'approche de la transition ferroélectrique intrinsèque.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sci.*, **11**, (2009), 1709-1716.
- [2] M. Josse, M. Albino, P. Heijboer, F. Molinari, R. Decourt, D. Michau, S. Pechev, P. Veber, M. Velázquez, M. Maglione, accepted paper to *Cryst. Growth, and Des.*, (2014).
- [3] E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, (2009), 452201, 1-5.
- [4] M. Albino, *Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB*, Thèse, Université Bordeaux I, (2013).
- [5] E. Castel, Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, Thèse, Université Bordeaux 1, (2009).
- [6] L. Fang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** [9], (2010), 2430-2433.
- [7] E. Castel, M. Josse, F. Roulland, D. Michau, L. Raison, M. Maglione, *J. magn. magn. mater.*, **321**, (2009), 1773-1777.
- [8] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, (1976), 751-767.
- [9] M. Josse et al., *Solid State Sciences*, **11**, (2009), 1118-1123.
- [10] M. Albino, P. Veber, S. Pechev, C. Labrugère, M. Velázquez, M. Maglione, M. Josse, *Cryst. Growth Des.*, **14** (2), (2014), 500-512.
- [11] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, S. Yu, *J. Appl. Phys.*, **104**, (2008), 024101.
- [12] H. A. Graetsch, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *J. Solid State Chem.*, **196**, (2012), 255-266.
- [13] H. A. Graetsch, C. S. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *Acta Cryst. B*, **68**, (2012), 101-106.
- [14] V. A. Stephanovich, *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, (2010), 235902, 1-5.
- [15] A. Simon, J. Ravez and M. Maglione, *Sol. Sta. Sci.*, **7**, (2005), 925
- [16] D. Viehland, M. Wuttig M, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **120**, (1991), 71-77.
- [17] H. El Alaoui-Belghiti, R. Von der Mühl, A. Simon, M. Elaatmani, J. Ravez, *Materials Letters*, **55**, (2002), 138-144.
- [18] Y. J. Qi, C. J. Lu, J. Zhu, X. B. Chen, H.L. Song, H. J. Zhang, G. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, (2005), 082904.
- [19] M. Prades, H. Beltrán, N. Masó, E. Corconcillo, A. R. West, *J. Appl. Phys.*, **104**, (2008), 104118.
- [20] M. Kinka, M. Josse, E. Castel, S. Bagdzevicius, V. Samulionis, R. Grigalaitis, J. Banys, M. Maglione, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Freq. Contr.*, **59**, (2012), 1879-1882.
- [21] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **82-5**, (1951), 729-732.
- [22] M. Trainer, *Eur. J. Phys.*, **21**, (2000), 459-464.
- [23] R. Ranjan, D. Pandey, *J. Phys. Condens. Matter*, **13**, (2001), 4239-4249.
- [24] J. Ravez et. al, *J. of solid state chem.*, **10**, (1974), 274-281.

- [25] V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko, D. Nuzhnyy, K. Knizek, M. Savinov, J. Petzelt, *J. Appl. Phys.*, **101**, (2007), 0541152007.
- [26] X.G. Tang, X.X. Wang, K.-H. Chew, H.L.W. Chan, *Sol. State Comm.*, **136-2**, 2005, 89-93.
- [27] H.T. Martirena, J.C. Burfoot, *Ferroelectrics*, **7**, (1974), 151.
- [28] H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, (1921), 645.
- [29] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, (1925), 339.
- [30] D. Viehland, M. Wuttig M, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **120**, (1991), 71-77.
- [31] Pierre Graverau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Université Bordeaux I, (2012).
- [32] W. Zhang, N. Kumada, T. Takei, Y. Yonesaki, N. Kinomura, *Mater. Res. Bull.*, **42**, (2007), 844-850.
- [33] D. K. Swanson and R. C. Peterson, *Can. Mineral.*, **18**, (1980), 153.
- [34] M. Avdeev, E. N. Caspi, and S. Yakovlev, *Acta Cryst. B: Struct. Sci.*, **63**, (2007), 363.
- [35] R. M. Hazen, R. T. Downs, and C. T. Prewitt, *Reviews in Mineralogy, Mineral. Soc. Am.*, **41-1**, (2000), 1.
- [36] W. H. Baur, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **30**, (1974), 1195.
- [37] J. L. Peng, L. A. Bursill, *Acta Cryst. B*, **43**, (1987), 504-512.
- [38] E. Garcia-Gonzalez, A. Torres-Pardo, R. Jimenez, J. M. Gonzalez-Calbet, *Chem. Mater.*, **19**, (2007), 3575-3580.
- [39] H.Y. Lee, R. Freer, *J. Appl. Phys.*, **81**, (1997), 376-382.
- [40] Guo, R., Bhalla, A. S., Burns, G. & Dacol, F. H., *Ferroelectrics*, **93**, (1989), 397-405.
- [41] *Proposal of Glass*, 1969.
- [42] H.Y. Lee, R. Freer, *J. Appl. Cryst.*, **31**, (1998), 683-691.
- [43] I. Levin, M. C. Stenett, G. C. Miles, D. I. Woodward, A. R. West, I. M. Reaney, *App. Phys. Lett.*, **89**, (2006), 122908.
- [44] C. A. Randall, M. G. Matsko, W. Cao, A. S. Bhalla, *Solid State Commun.*, **85**, (1993), 193.

Chapitre IV : Etude structurale et diélectrique de la dissolution du cérium dans la maille TTB selon la formulation



Notre démarche vise à mettre en relation structure cristalline et propriétés physiques, en s'appuyant sur la recherche de nouvelles compositions. Dans le chapitre II, il a été évoqué la difficulté de la croissance de monocristaux de TTB niobates de lanthane et néodyme. Afin d'augmenter l'homogénéité de la phase liquide, et notamment éviter la ségrégation du fer et du baryum, nous avons envisagé d'augmenter la solubilité du baryum II en site B en l'associant avec un autre cation. Nous avons porté notre choix sur le cérium qui peut présenter deux degrés d'oxydation, III et IV (usuellement plus stable en milieu oxygéné). Sa stabilisation sous forme d'ions Ce^{4+} assurerait l'électroneutralité de la phase TTB par la double substitution suivante $2\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Ba}^{2+}$.

Si l'ajout de cérium ne stabilise pas, bien au contraire, la croissance de cristaux de cette composition (Cf. Chap. II), le manque de références bibliographiques concernant des TTB où cohabitent baryum, néodyme et cérium dans le site carré B a été remarquée. Toujours dans une optique de prospection, nous avons donc entrepris une étude céramique sur les deux systèmes $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0,15$) et $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0,20$).

D'après les tables de Shannon et sur des critères stériques uniquement, la distorsion de la maille devrait rester faible, étant donné que la moyenne des rayons des ions Ba^{2+} et Ce^{4+} (respectivement 1,42Å et 0,97Å, $r_{\text{MOY}}=1,19$ Å) prend une valeur proche du rayon des cations La^{3+} et Nd^{3+} (respectivement 1,16Å et 1,109Å) [1]. D'un point de vue électrostatique cependant, la charge du cérium sera *a priori* deux fois plus élevée, et cela pourrait influencer la matrice TTB et ses propriétés physiques, notamment diélectriques, par ailleurs très sensibles au désordre cationique [2]. En revanche si celui-ci s'insère de façon homogène sous sa forme trivalente ($r_{\text{Ce}^{3+}}=1,143$ Å), les distorsions de la maille devraient être plus importantes. Une récente étude sur des monocristaux TTB CBN faiblement dopés par du cérium et obtenus par la méthode Chzokralski [3], semble indiquer une répartition statistique dans les sites A et B et sous ces deux degrés d'oxydation. Une autre étude, sur des cristaux de formulation $\text{K}_2\text{CeNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{K}_2\text{CeTa}_5\text{O}_{15}$ [4], où le cérium est attendu au degré d'oxydation +III pour assurer l'électroneutralité, montre un remplissage unique des sites carrés B, le potassium occupant totalement les sites pentagonaux A.

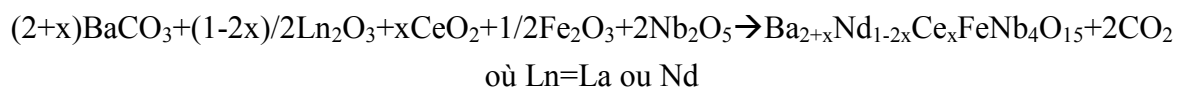
Néanmoins, nous savons déjà, d'après l'étude précédente, que le baryum a tendance, dans nos systèmes, à remplir parfaitement les sites pentagonaux A [5]. Il sera important, préalablement à l'étude cristallographique, d'essayer de conclure sur ce sujet. Nous réaliserons ainsi des analyses XPS afin de vérifier l'état d'oxydation du cérium, supposé +IV dans notre mécanisme de substitution. De cette même étude seront extraites des informations également cruciales des différents états d'oxydations des autres cations (Ba, Ln, Fe, Nb) ainsi que leur environnement.

En raison de contraintes expérimentales (notamment la nécessité de réaliser des mesures diélectriques à des températures inférieures à celles de l'azote liquide), le système dit lanthane/cérium (noté LC) est quantitativement moins caractérisé diélectriquement que le système néodyme/cérium (noté NC). Les propriétés diélectriques, et leur dépendance aux conditions de mesures comme la vitesse de rampe thermique seront particulièrement étudiées. Comme précédemment, les propriétés pyroélectriques, piézoélectriques ou encore l'évolution des cycles d'hystérèses en température seront mesurées, afin d'établir aussi clairement que possible la nature des états diélectriques rencontrés dans ces solutions solides. Ainsi l'effet de l'introduction du cérium dans la charpente TTB sera évalué. Une attention particulière sera portée à l'établissement de relation structure-propriétés, dans les limites imposées par la complexité de la matrice TTB et la composition de cette solution solide intégrant 5 cations différents.

IV.1 Synthèse et caractérisation chimique

IV.1.1 Elaboration des céramiques

Le processus d'élaboration des céramiques au lanthane et néodyme est exactement le même que celui utilisé et décrit dans le chapitre II, selon la réaction à l'état solide décrite par l'équation-bilan suivante :



Une vérification de la qualité des céramiques et notamment leur densité (>90%) a été menée. Les résultats de cette petite étude préalable ont montré que les conditions expérimentales définies dans le chapitre III restent optimales pour ces céramiques de nouvelles compositions contenant du cérium. Néanmoins pour les forts taux de cérium dans le cas du TTB Nd on observe la formation de phases secondaires impliquant un écart significatif à la stœchiométrie.

Les compositions choisies et donc synthétisées pour l'étude de ces deux solutions solides sont indiquées ci-dessous avec leur code associé (Tableau IV.1).

x	Compositions	Code
0,05	$\text{Ba}_{2,05}\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,05}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	LC5
0,07	$\text{Ba}_{2,07}\text{La}_{0,86}\text{Ce}_{0,07}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	LC7
0,1	$\text{Ba}_{2,10}\text{La}_{0,80}\text{Ce}_{0,10}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	LC10
0,15	$\text{Ba}_{2,15}\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,15}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	LC15
0,02	$\text{Ba}_{2,02}\text{Nd}_{0,96}\text{Ce}_{0,02}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	NC2
0,04	$\text{Ba}_{2,04}\text{Nd}_{0,92}\text{Ce}_{0,04}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	NC4
0,05	$\text{Ba}_{2,05}\text{Nd}_{0,90}\text{Ce}_{0,05}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	NC5
0,07	$\text{Ba}_{2,07}\text{Nd}_{0,86}\text{Ce}_{0,07}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	NC7
0,1	$\text{Ba}_{2,10}\text{Nd}_{0,80}\text{Ce}_{0,10}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	NC10
0,15	$\text{Ba}_{2,15}\text{Nd}_{0,70}\text{Ce}_{0,15}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	NC15
0,2	$\text{Ba}_{2,20}\text{Nd}_{0,60}\text{Ce}_{0,20}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	NC20

Tableau IV.1 : Formulation nominale des céramiques

Tous les échantillons sont préparés selon le protocole expérimental détaillé dans le chapitre III, à savoir chamottage à 1280°C pendant 12h et frittage à 1320°C pendant 10h dans un four à moufles classique. A noter que les vitesses de montée et de descente sont de 100°C/h. Deux pastilles de 200mg (diamètre ~8mm, épaisseur ~0,9mm) de chaque composition sont élaborées, une pour les analyses structurales et magnétiques (sous forme de poudres) et une autre pour l'imagerie et les mesures physiques.

IV.1.2 Qualité des céramiques et cristallographie des solutions solides

IV.1.2.1 Imagerie et analyse chimique

Avant toute analyse complémentaire, qu'elle soit physique ou structurale, il faut au préalable vérifier le caractère monophasé des céramiques, leur composition ainsi que leur bonne densification, nécessaire pour la bonne tenue des mesures diélectriques (limitation des contributions parasites).

Les images topographiques obtenues en microsonde de Castaing pour les deux solutions solides sont présentées dans les deux séries de figures IV.1 et IV.2 ci-dessous. Toutes les céramiques ont été piégées dans des résines au polyphénol conductrices puis polies.

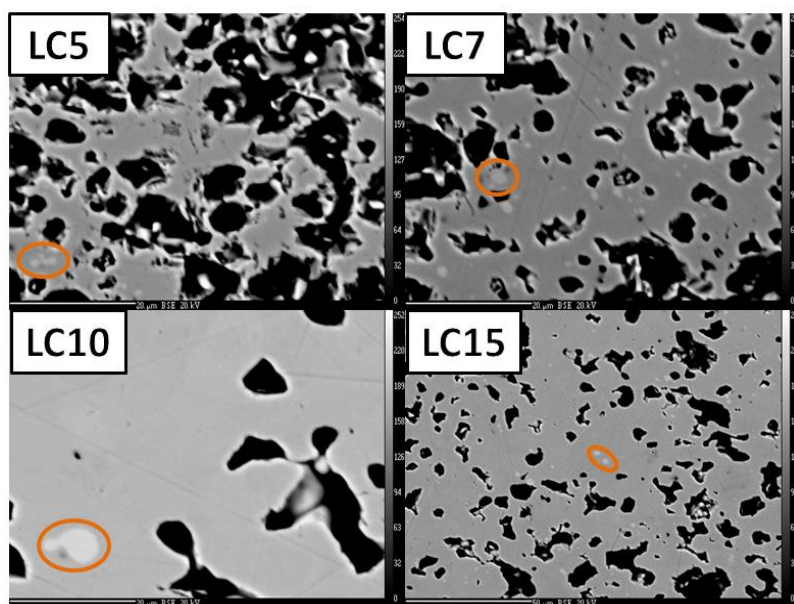


Figure IV.1 : Micrographie (microsonde de Castaing) en contraste chimique des céramiques polies de la solution solide LaCe. *La fergusonite $La_{1-x}Ce_xNbO_4$ est entourée en orange.*

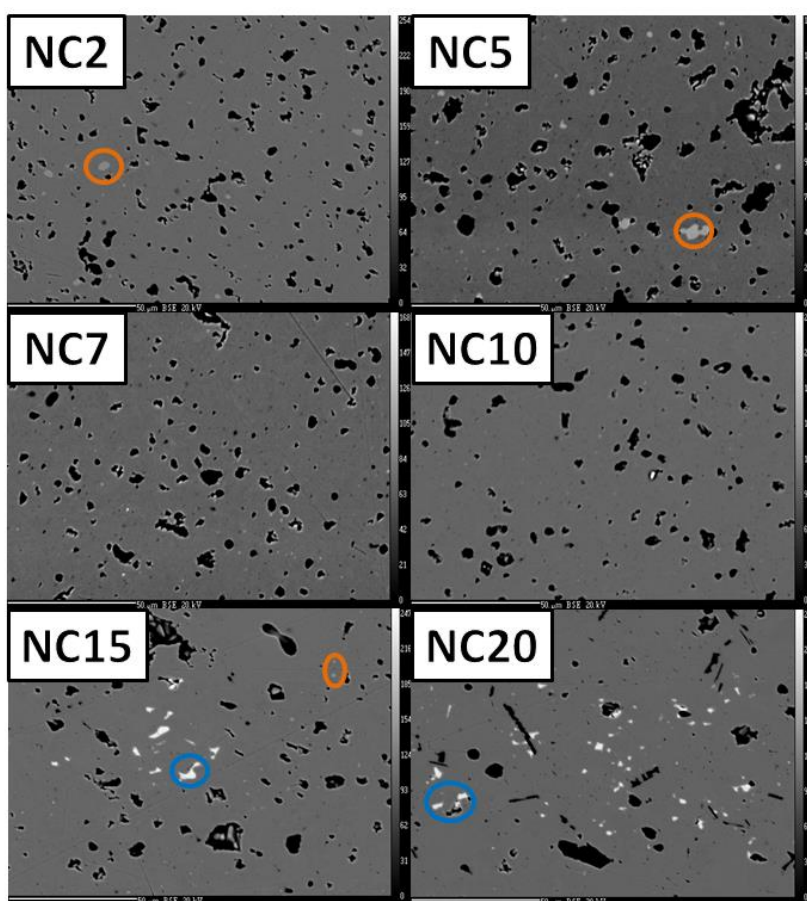


Figure IV.2 : Micrographie (microsonde de Castaing) en contraste chimique des céramiques polies de la solution solide NdCe. *La fergusonite $La_{1-x}Ce_xNbO_4$ est entourée en orange. La pollution à la laque d'argent en bleu.*

On remarque lors d'une première observation que la porosité diminue avec l'augmentation du taux de cérium. Ce dernier point vient confirmer les calculs de compacité à l'issue du frittage, qui évolue de 88% à 93% et augmente avec le taux de cérium. Le cérium semble agir comme un fondant, permettant ainsi de baisser légèrement la température de frittage. Cela suggère que les traitements thermiques (chamottage et frittage) effectués auraient pu être ajustés selon les compositions. Néanmoins, afin de pouvoir comparer les propriétés structurales et physiques de ces céramiques, il est souhaitable de disposer d'échantillons préparés dans des conditions identiques.

On observe, comme fréquemment dans ces systèmes céramiques ou monocristallins [6, 7], la formation de fergusonite LnNbO_4 , sous la forme de points blanchâtres plus ou moins larges (bien visibles sur LC7 ou NC5), pour toutes les compositions. Pour les forts taux de cérium ($x \geq 0,15$) il apparaît en faible quantité une phase riche en fer proche de l'hexaferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. La présence de cette phase, magnétiquement active, pour les forts taux de cérium, pourra ultérieurement être confirmée par la mesure de cycles d'hystérèses magnétiques. En revanche les points blancs très intenses visibles sur NC15 et NC20 sont dus à une pollution infortuite à la laque d'argent. Quant à la forme des grains, on peut voir sur la figure IV.3 pour le cas de LC10, elle reste très classique avec alternance de plaque rectangulaires et de bâtonnets de $10\mu\text{m}$ environ.

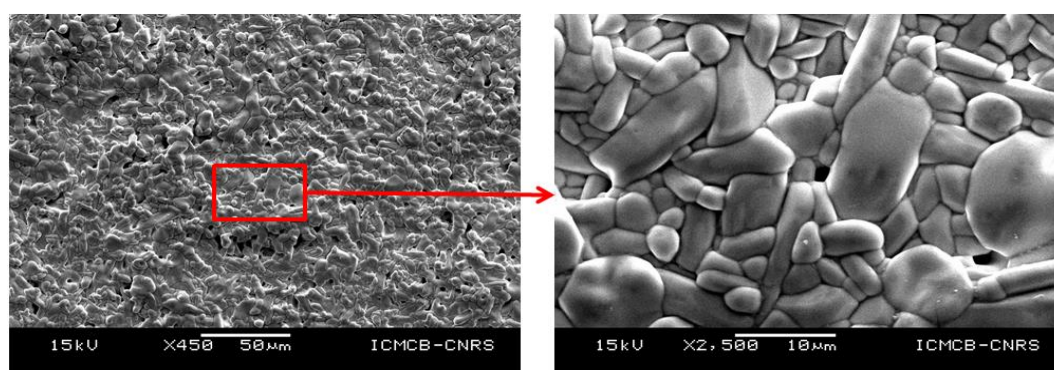


Figure IV.3 : Micrographies MEB en topographie de la céramique LC10.

Cette observation générale ne permet cependant pas de conclure sur l'homogénéité des céramiques, et l'effet du taux de cérium inséré sur celle-ci. Pour ce faire, un traitement préalable des images MEB précédentes, afin d'obtenir un contraste en couleurs.

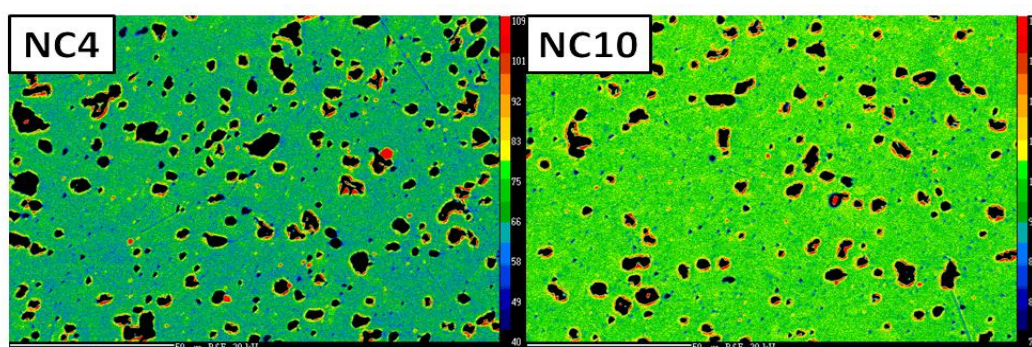


Figure IV.4 : Micrographies (Microsonde de Castaing) en contraste chimique couleur des céramiques NC4 et NC10.

Les images de micrographies en contraste chimique couleur confirment l'homogénéité des céramiques (à l'exception bien évidemment des plus forts taux de substitution où des phases secondaires avaient été détectées par ailleurs) et permet d'effectuer un calcul de composition représentatif de l'échantillon par dosage en microsonde-WDS.

- Composition moyenne des céramiques

Le dosage s'est effectué pour chaque échantillon dans la phase TTB en faisant la moyenne de 25 points environ. La formulation des différentes phases TTB a ensuite été réajustée sur une base de 15 oxygènes.

	Ba	Ln	Ce	Fe	Nb	Compositions nominales
LC5	2,08	0,86	0,02	1,00	4,03	$\text{Ba}_{2,05}\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,05}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$
LC7	2,05	0,84	0,07	1,02	4,01	$\text{Ba}_{2,07}\text{La}_{0,86}\text{Ce}_{0,07}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$
LC10	2,13	0,71	0,10	0,96	4,06	$\text{Ba}_{2,10}\text{La}_{0,80}\text{Ce}_{0,10}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$
LC15	2,16	0,64	0,14	0,97	4,05	$\text{Ba}_{2,15}\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,15}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$
NC2	2,02	0,89	0,05	0,99	4,02	$\text{Ba}_{2,02}\text{Nd}_{0,96}\text{Ce}_{0,02}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$
NC5	2,05	0,86	0,07	0,98	4,01	$\text{Ba}_{2,05}\text{Nd}_{0,90}\text{Ce}_{0,05}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$
NC7	2,06	0,80	0,09	0,96	4,04	$\text{Ba}_{2,07}\text{Nd}_{0,86}\text{Ce}_{0,07}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$
NC10	2,09	0,75	0,12	0,95	4,04	$\text{Ba}_{2,10}\text{Nd}_{0,80}\text{Ce}_{0,10}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$
NC15	2,15	0,66	0,16	0,94	4,05	$\text{Ba}_{2,15}\text{Nd}_{0,70}\text{Ce}_{0,15}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$
NC20	2,20	0,54	0,21	0,93	4,06	$\text{Ba}_{2,20}\text{Nd}_{0,60}\text{Ce}_{0,20}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$

Tableau IV.2 : Formulations des céramiques telles que déterminées par microsonde de Castaing. Toutes les compositions sont électroniquement neutres.

Même si les sites octaédriques ne devraient pas être affectés par la substitution, on observe que l'ajout de cérium provoque un réajustement du rapport fer/niobium, qui décroît légèrement.

Ces mesures confirment la bonne dissolution du cérium dans la maille TTB ainsi que celle du baryum dans les sites carrés. En revanche, et ce pour tous les échantillons, la terre rare est en proportion légèrement inférieure à la composition nominale, impliquant donc la présence probable d'une faible quantité de lacunes dans les sites carrés, fréquemment observées dans des solutions solides TTB (Cf. Chap. III, [8, 9]). Il est à noter le cas particulier de l'échantillon LC10, dans lequel un déficit de lanthane particulièrement important est enregistré, ce qu'il sera intéressant d'essayer de confirmer lors de l'étude cristallographique.

On observe globalement un écart à la stœchiométrie nominale engendrant la formation de phases secondaires, qui ont été plus particulièrement observées par cartographies X EPMA-WDS. L'intérêt de ces cartographies est de confirmer la composition des phases parasites d'une part et d'évaluer l'homogénéité de la phase TTB d'autre part. L'exemple de NC5 sur la figure IV.5 confirme une bonne homogénéité de la phase TTB ainsi que d'une dissolution particulièrement homogène du cérium en son sein. De plus, la fergusonite est bien présente et semble intégrer un faible taux de cérium à sa formulation, certainement sous forme de Ce^{III} .

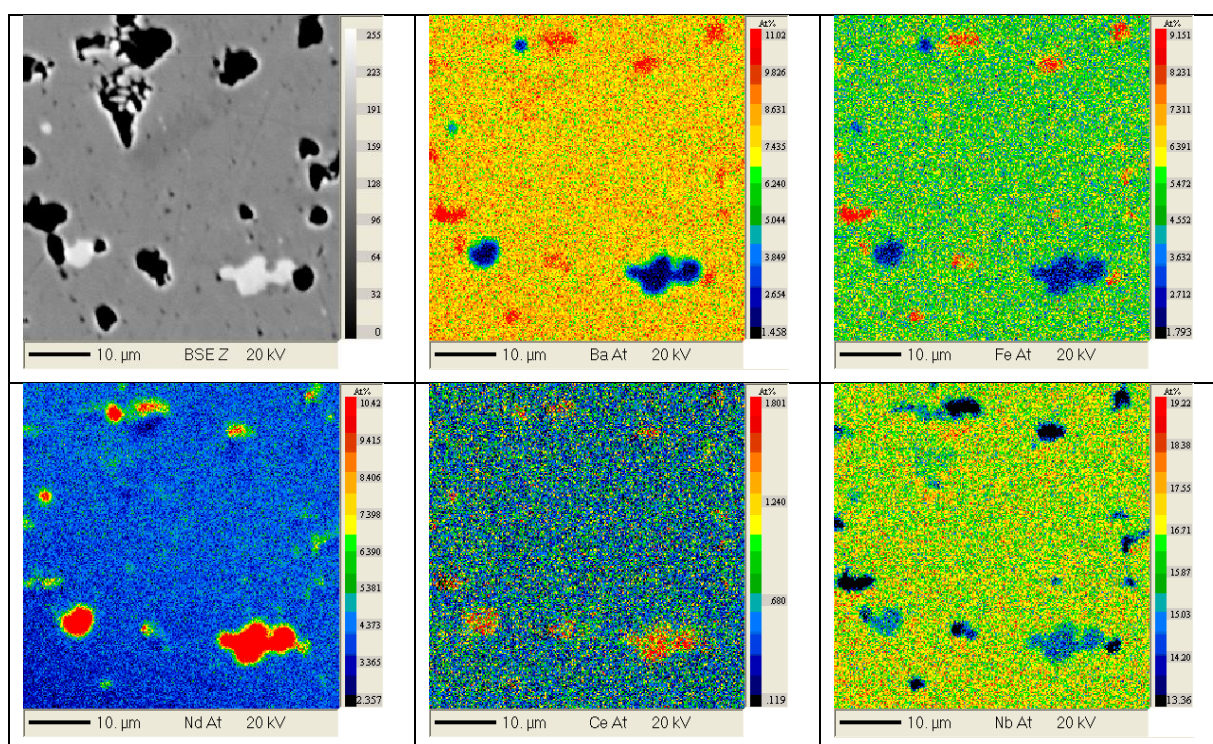


Figure IV.5 : Cartographies X par EPMA-WDS à 20kV de la céramique NC5 pour les éléments Ba, Fe, La, Ce et Nb (% atomique).

Nous avons réalisé un profil horizontal de composition traversant cette phase fergusonite et avons pu déterminer sa composition, proche de $Nd_{0,9}Ce_{0,1}NbO_4$.

- Etude structurale et cristallographique

Il est nécessaire d'accompagner ces analyses microsondes par un examen des phases en présence par diffraction des rayons X. Pour ce faire, nous avons enregistré les diffractogrammes de toutes les compositions étudiées pour les deux solutions solides (Figure IV.6) dans des conditions Rietveld. Tout dédoublement de raie est donc, *a priori*, intrinsèque.

On note une assez bonne stabilité à la substitution dans la série au lanthane. En effet, l'apparition en petites quantités de fergusonite sur le diffractogramme de l'échantillon LC15, le plus substitué, semble indiquer que celui-ci se situe au-delà de la limite de solubilité du baryum et/ou du cérium en site carré B. Le cas de la série au néodyme est similaire, à une modification d'importance près, à savoir l'apparition de quatre phases parasites différentes pour les taux de substitution les plus élevés. L'une d'elle n'a pas été identifiée en microscopie électronique à balayage, et associée à une contribution vers 26,5°. La seule hypothèse valide pour cette contribution est de l'attribuer à l'oxyde de cérium trivalent Ce_2O_3 insuffisamment dissous. Parmi les trois phases identifiées, on trouve les classiques fergusonite $NdNbO_4$ et hexaferriite de baryum ferrimagnétique $BaFe_{12}O_{19}$ et enfin une pérovskite parfois observée [9], probablement $Ba(FeNb)_{0,5}O_3$ même si cette dernière n'a pu être identifiée par imagerie.

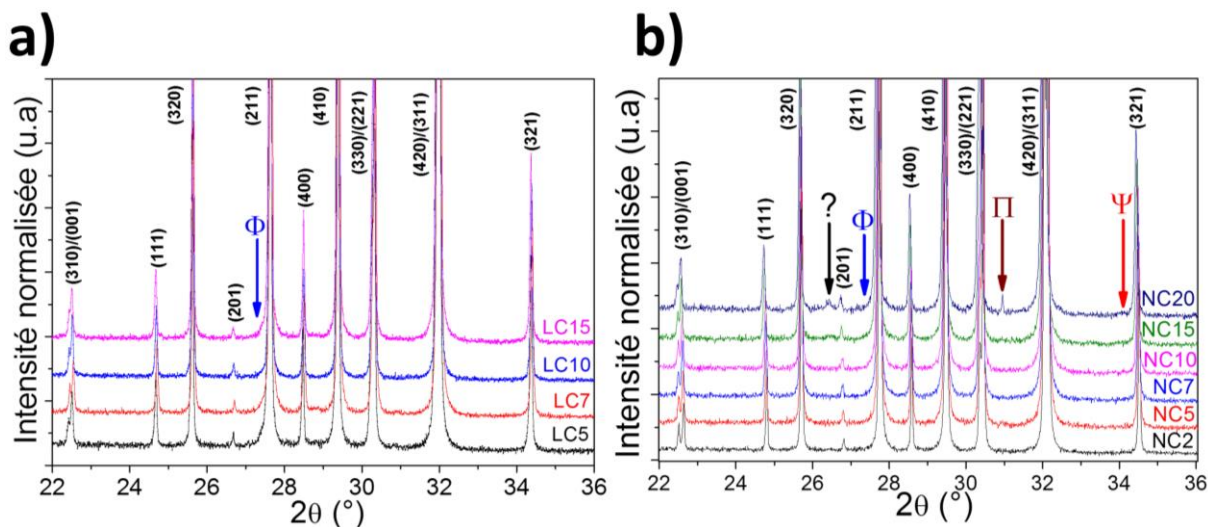


Figure IV.6 : Diffractogrammes ($\lambda=1,54056\text{\AA}$) comparatifs pour les solutions solides au lanthane (gauche) et au néodyme (droite). Les indices de Miller associés aux réflexions du TTB sont indiqués en noir. Les phases parasites sont indiquées en bleu, rouge et marron pour respectivement $NbNbO_4$ (Φ), $BaFe_{12}O_{19}$ (Ψ) et $Ba_3Fe_2Nb_6O_{21}$ (Π). La seule correspondance pour le pic pointé par un point d'interrogation serait l'oxyde de cérium Ce_2O_3 .

Quand on étudie plus finement la forme des pics, on se rend compte (analogiquement avec l'étude Ndx du chapitre II, ou l'étude de la substitution Nb/Ta [8]) que les dédoublements visible pour les faibles taux de substitutions s'atténuent avec l'augmentation de la substitution. Les exemples des paires de raies (420)/(311) ou (330)/(221) sont assez parlant.

Ce phénomène assez classique ne s'accompagne jamais de changements de structures (de quadratique à orthorhombique par exemple) [8, 6], affirmation vérifiée par la suite dans l'étude structurale. Il pourrait en revanche témoigner d'une évolution du rapport c/a.

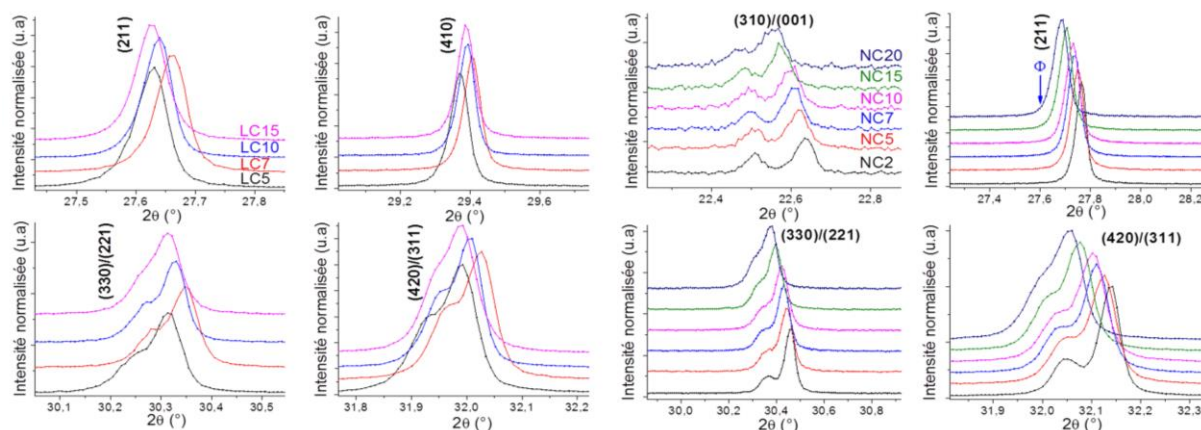


Figure IV.7 : Série de quatre diffractogrammes ($\lambda=1,54056\text{\AA}$) comparatifs des solutions solides au lanthane (gauche) et au néodyme (droite) pour plusieurs raies caractéristiques.

De ces enregistrements monochromatiques nous avons réalisé des affinements de profil dans le groupe d'espace P4/mbm et calculé les paramètres de mailles a et c pour toutes les compositions des deux solutions solides (Figure IV.8 et IV.9). Dans les deux cas le volume de maille augmente avec le taux de substitution. Les résultats pour la solution solide au lanthane sont dans la figure IV.8, dans laquelle on peut remarquer que l'échantillon LC10 se singularise. L'affinement a été réalisé plusieurs fois pour cet échantillon, et a toujours convergé vers les mêmes valeurs pour les paramètres de maille. Cela pourrait être dû au déficit de lanthane détecté lors des analyses microsonde.

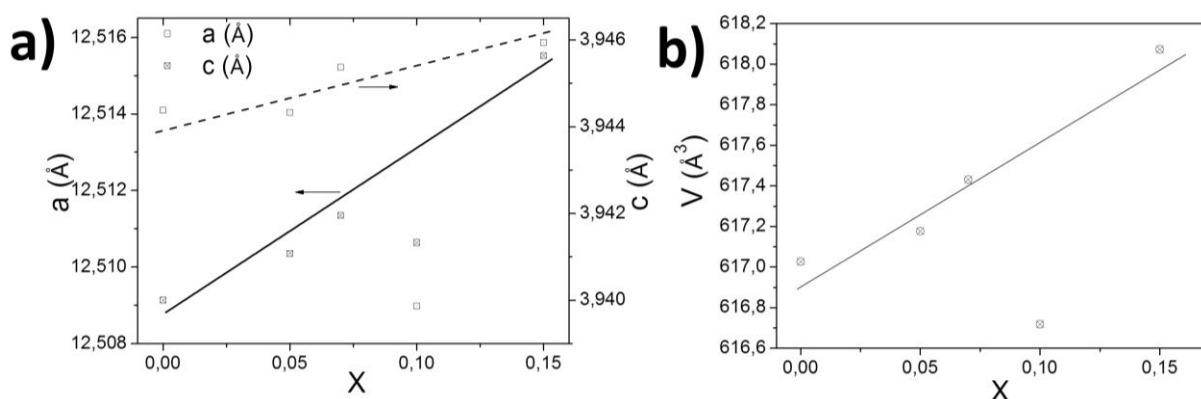


Figure IV.8 : Paramètres et volume de mailles en fonction de la substitution x dans la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$. Les droites sont des guides pour les yeux, excluant la composition LC10 aberrante.

... et pour la solution solide au néodyme ci-dessous (Figure IV.9).

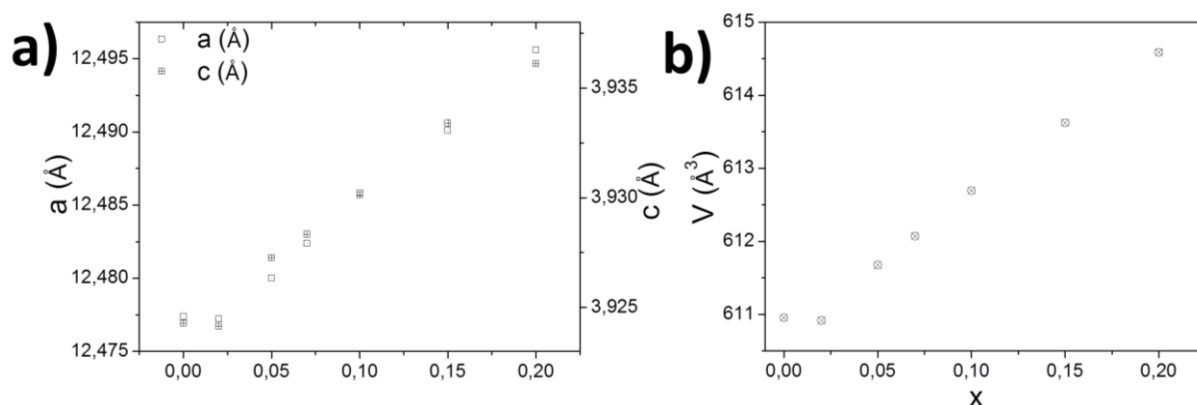


Figure IV.9 : Paramètres et volume de mailles en fonction de la substitution x dans la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$.

La distorsion de la maille est assez faible, que ce soit dans le plan ab ou selon c , et confirme l'effet stérique minimal attendu. De plus, elle est plus faible pour le cas de LC, ce qui également cohérent car Nd^{3+} est plus petit que La^{3+} [1] et la matrice TTB est donc plus affectée par la substitution $\text{Nd}/\text{Ba}+\text{Ce}$.

Maintenant que nous avons une idée des phases en présences et de l'homogénéité de la phase TTB, intéressons-nous à la cristallographie de ces deux solutions solides et leur place dans le cadre plus large des TTB niobates.

IV.1.2.2 Qualité des céramiques et cristallographie des solutions solides

Dans la continuité de l'étude cristallographique réalisée dans le chapitre III, nous avons reporté l'évolution du volume de maille de ces deux solutions solides ainsi que les résultats concernant les solutions solides « Nd_x » $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ (Cf. Chapitre III), « Eu_x » $\text{Ba}_{6-2x}\text{Eu}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ [10], et « Pr/Nd » $\text{Ba}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ [6]. N'ayant pour l'instant aucune preuve du degré d'oxydation du cérium, nous avons décidé de traiter les cas correspondant aux deux degrés envisageables, Ce^{IV} et Ce^{III} , pour les deux solutions solides (Figure IV.10).

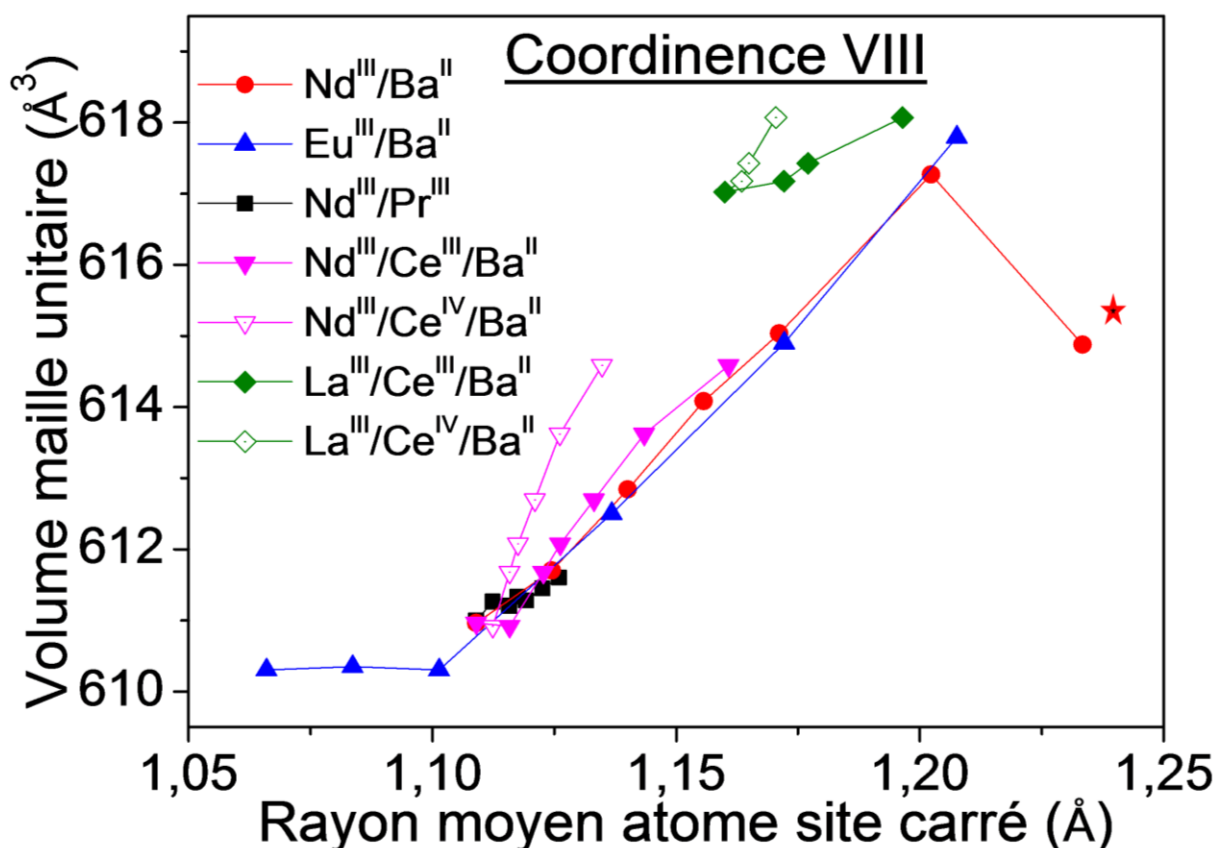


Figure IV.10: Volume de maille unitaire en fonction du rayon moyen des atomes en site carré ; Système $\text{Ba}_4(\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ (en noir), système $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ (en rouge), système $\text{Ba}_{6-2x}\text{Eu}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ (en bleu), $\text{Ba}_{4+x}\text{Nd}_{2-2x}\text{Ce}_x\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ (en triangles roses pleins Ce^{III} et vides Ce^{IV}) et système $\text{Ba}_{4+x}\text{La}_{2-2x}\text{Ce}_x\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ (en losanges verts pleins Ce^{III} et vides Ce^{IV})

On remarque tout de suite, notamment pour la solution solide NdCe, que l'évolution du volume, en fonction du rayon moyen de l'atome en site carré, est très similaire à celle des solutions solides Eux et Ndx dans l'hypothèse où le cérium est trivalent. De même, l'évolution des volumes de maille dans la solution solide LaCe se rapproche remarquablement des courbes décrivant les solutions solides Ndx et Eux, si l'on considère l'accommodation d'ions Ce^{3+} . Même s'il est prématuré d'affirmer que le degré d'oxydation du cérium dans les solutions solides Ln/Ce est +III, cette observation assez notable pour être remarquée.

Nous avons vu dans ces caractérisations initiales que la maille TTB accommode bien le cérium, dont le degré d'oxydation n'a pas pu être formellement déterminé cependant. Les céramiques sont légèrement déficitaires en lanthane et néodyme, tandis que les sites octaédriques sont légèrement enrichis en niobium, notamment pour le système NdCe, ce qui a déjà été observé sur les céramiques au néodyme de la composition stœchiométrique $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ [9]. Enfin la mise en rapport du volume moyen de l'atome inséré en site carré et du volume de la maille TTB montre un très bon accord avec les études précédentes.

Ces résultats permettent d'envisager l'étude diélectrique en ne considérant que le taux de substitution x comme paramètre.

IV.2 Comportement diélectrique des solutions solides

IV.2.1 Mesures diélectriques

Les mesures présentées ci-dessous ont été réalisées sur le « montage He » (utilisant un PPMS, principe en annexe A.6.1) pour LC5, LC7, LC10, LC15 et NC15 et sur le « montage N₂ » (utilisant une cellule en acier inox) pour les autres.

IV.2.1.1 Cas de la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0,15$)

La figure IV.11 représente la partie réelle, imaginaire et la comparaison à 200kHz du comportement diélectrique des céramiques en réchauffement et refroidissement. Cette dernière mesure est d'ailleurs particulièrement précise par la très bonne maîtrise de la rampe thermique rendue possible par l'utilisation du PPMS. En remarque préalable, il faut préciser quelles étaient nos attentes : la gamme de compositions explorée ne modifie que très peu la taille moyenne de l'ion inséré en site carré. Ce qui laisse penser que le comportement relaxeur observé dans la phase non substituée sera préservé.

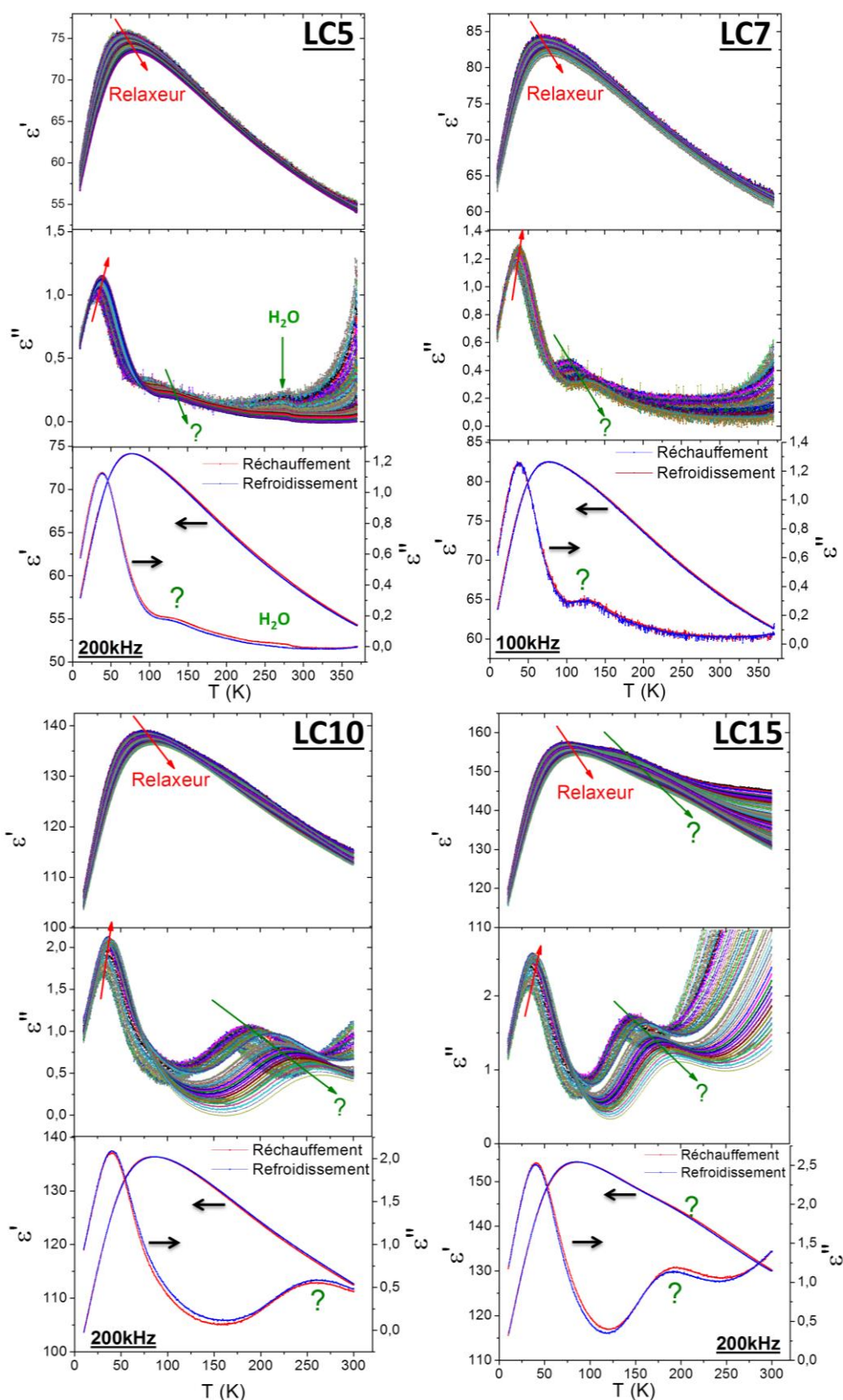


Figure IV.11: Evolutions en température de la partie réelle, imaginaire et les deux à 200kHz et 1K.min⁻¹ en réchauffement (rouge) et refroidissement (bleu) de la solution solide au lanthane pour les compositions LC5 (incluant également la signature de traces d'eau), LC7, LC10 et LC15.

L'augmentation du taux de substitution semble « élargir » la transition, ce qui pourra être confirmé lors de l'évaluation du ΔT_m . De plus, on note une dispersion en fréquence de la partie réelle grandissante après la transition relaxeur. Cette dispersion s'accompagne d'une deuxième anomalie diélectrique (points d'interrogations verts) quasi-invisible sur la partie réelle mais clairement discernable sur la partie imaginaire. L'amplitude de cette anomalie semble augmenter avec la substitution et indique clairement la présence d'une seconde transition à plus haute température (entre 100 et 175K). La nature de cette anomalie reste indéterminée, et ses températures caractéristiques sont délicates à déterminer, en raison de sa faible amplitude (dans la partie réelle de la permittivité) et de sa largeur importante. Des mesures à différentes rampes thermiques, non présentées ici, sur les compositions LC10 et LC15 n'ont pas permis de mettre en évidence une dépendance à ce paramètre de mesure. Quel que soit sa nature, cette seconde anomalie est de très faible amplitude et promet d'être délicate à détecter par des compléments de caractérisation (cycles ferroélectriques, mesures pyroélectriques ou piézoélectriques).

On note également l'augmentation constante de l'amplitude de la transition relaxeur avec la substitution, les composés LC10 et LC15 ayant une permittivité réelle maximale deux fois supérieure à celles de LC5 et LC7. Une donnée visible sur la figure IV.12 ci-dessous.

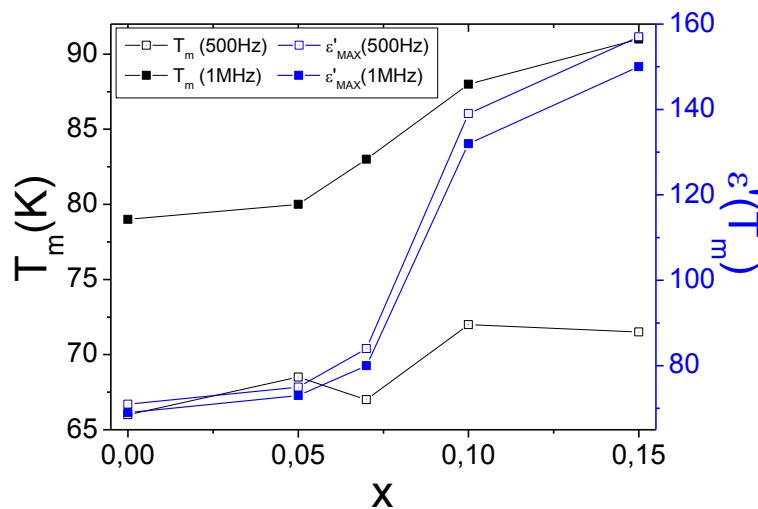


Figure IV.12 : Evolution des températures de transitions T_m relaxeurs et leur amplitude de la partie réelle de la permittivité diélectrique associée.

Si cette augmentation de la permittivité est importante, celle de la gamme de température de transition ΔT_m est plus modérée (de 10 à 20K environ).

Enfin, on remarque, dans les échantillons LC10 et LC15, que la partie imaginaire de la permittivité diélectrique semble passer par un maximum, aux fréquences intermédiaires, lors de la seconde anomalie diélectrique. Un tel phénomène pourrait correspondre à ce qui a été observé dans les CBN [11], où un croisement en fréquence de la partie imaginaire de la permittivité, noté α - β , a été répertorié comme étant le lieu d'une transition incommensurable-commensurable, comme exposé dans le chapitre I [12].

Les installations du laboratoire ne permettant pas de réaliser différentes caractérisations supplémentaires à très basse température (en dessous de 80K, donc fonctionnant à l'hélium liquide), comme les mesures pyroélectriques, piézoélectriques ou mêmes de cycles d'hystérèses, il est difficile d'approfondir l'étude de ce système. En outre, aucune conclusion ne peut être établie quant à la seconde anomalie diélectrique à plus haute température. Ce qui rend difficile son intégration dans le diagramme de phase diélectrique de la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$. Elle y est simplement mentionnée à l'aide d'une zone hachurée pour les compositions où elle est indiscutable (LC10/LC15) (Figure IV.13).

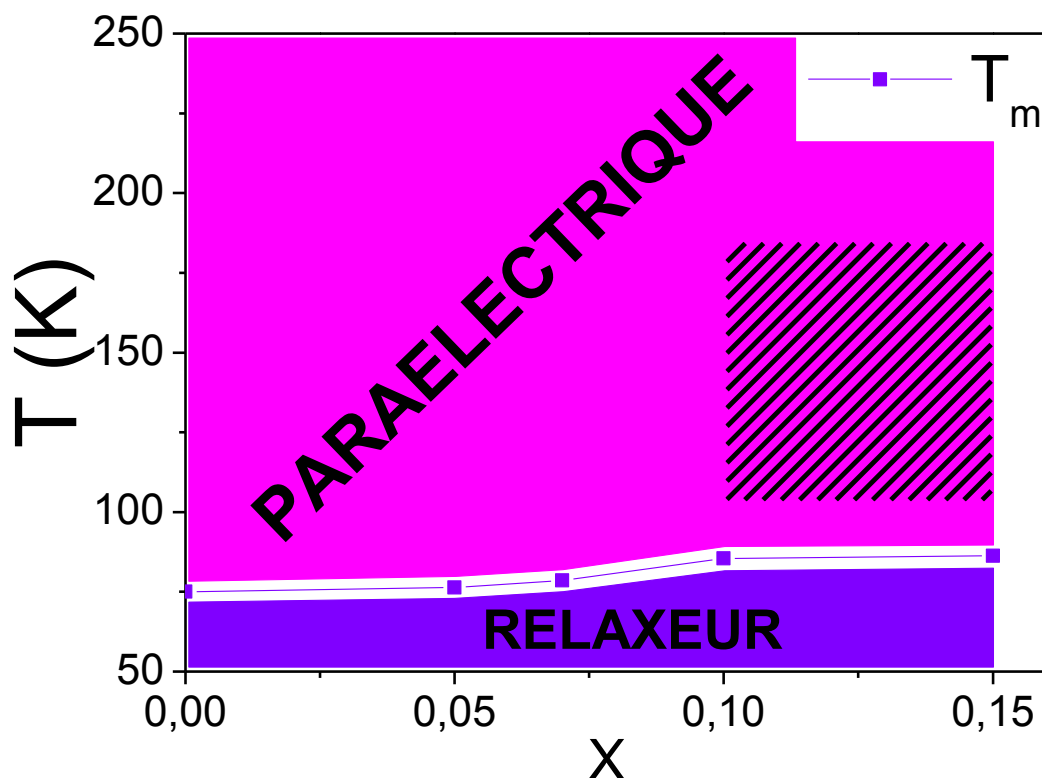


Figure IV.13 : Diagramme de phase diélectrique à 100kHz pour la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$. Les mesures diélectriques ont été réalisées avec une rampe thermique de $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. La zone hachurée représente un état diélectrique non déterminé.

On peut remarquer l'augmentation de la température de transition relaxeur T_m , de l'ordre de 10%, lorsque x augmente. La substitution du lanthane par le duo cérium/baryum a donc un effet minime, mais positif, sur la réponse relaxeur des céramiques, qui est renforcée (T_m plus haute, permittivité plus élevée). Elle fait également apparaître une seconde anomalie diélectrique vers [150K-200K], dont la nature ne peut être déterminée en l'état actuel de nos travaux. De plus, et les résultats ne sont pas présentés ici, nous pouvons ajouter que des essais à $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ n'ont pas dévoilé de décalage des maxima en fréquences des mesures diélectriques, n'indiquant pas d'hystérèse thermique.

Si l'impact sur la signature diélectrique de ces TTB de la substitution du lanthane par le couple cérium/baryum paraît limité, on se doute d'expérience (*Cf.* chapitre III) qu'il en sera tout autrement pour le TTB néodyme, lui qui exhibe une transition paraélectrique-ferroélectrique et une forte hystérèse thermique ferroélectrique.

IV.2.1.2 Cas de la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0,20$)

Les mesures diélectriques de la solution solide néodyme/cérium, en réchauffement et en refroidissement, ont été réalisées à une rampe thermique de $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les compositions NC2, NC4, NC7, NC10, NC15 et NC20 (Figure IV.14).

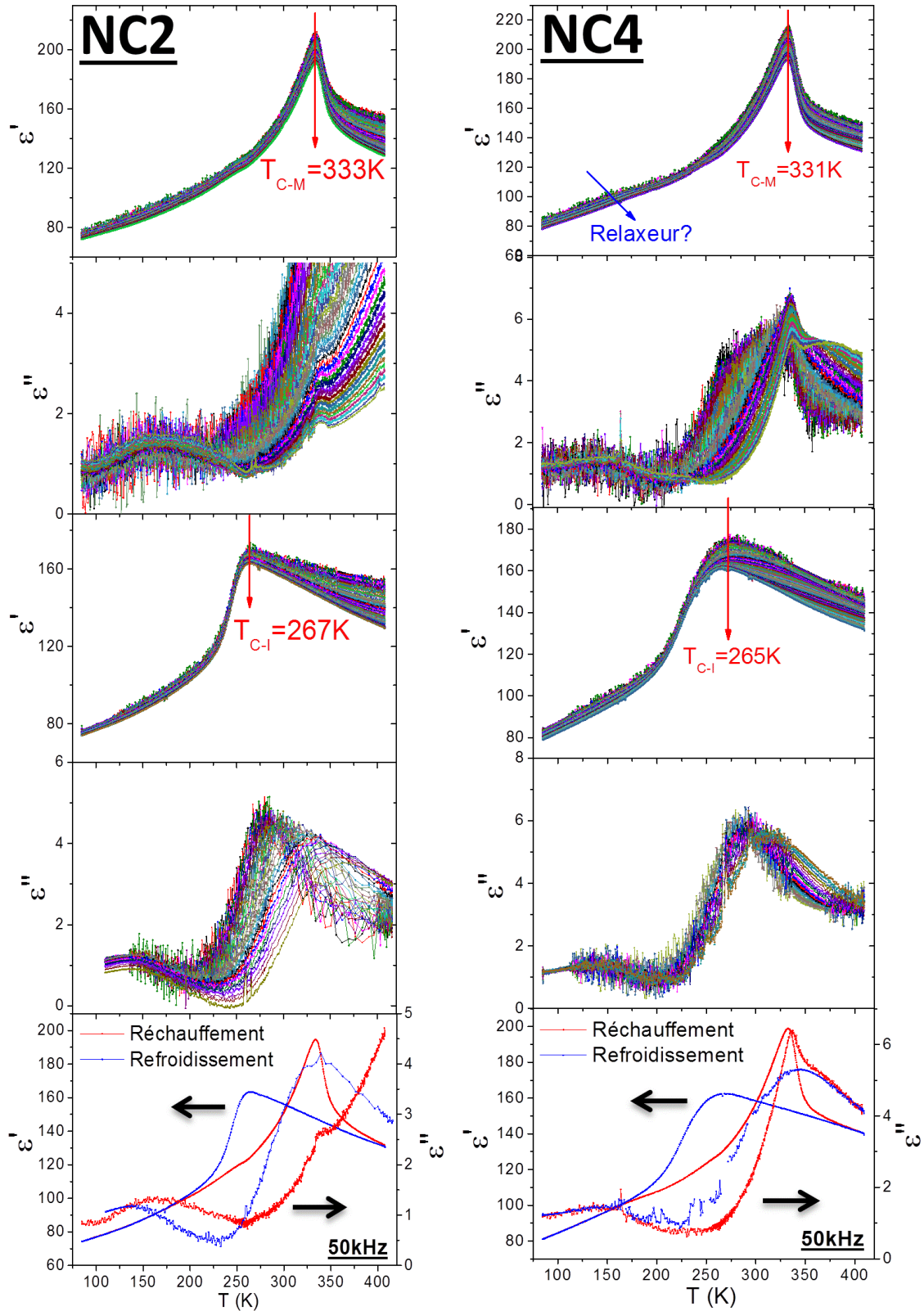


Figure IV.14: Evolution en température de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en réchauffement et refroidissement puis leur comparaison à 50kHz et 2K.min⁻¹ pour a) NC2 ;b) NC4.

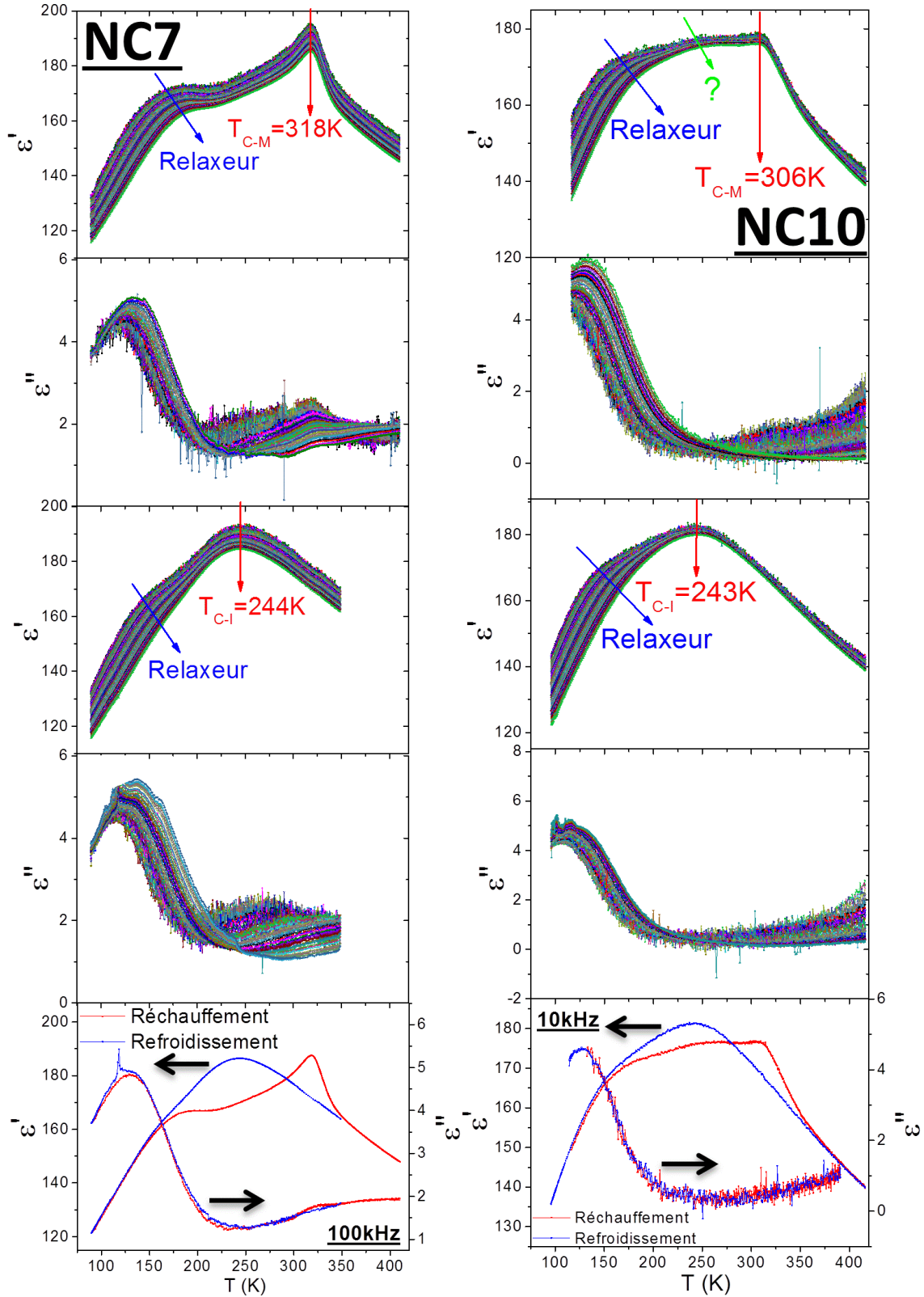


Figure IV.15: Evolution en température de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en réchauffement et refroidissement puis leur comparaison à $2K.min^{-1}$ pour a) NC7 (100kHz) ; b) NC10 (10kHz).

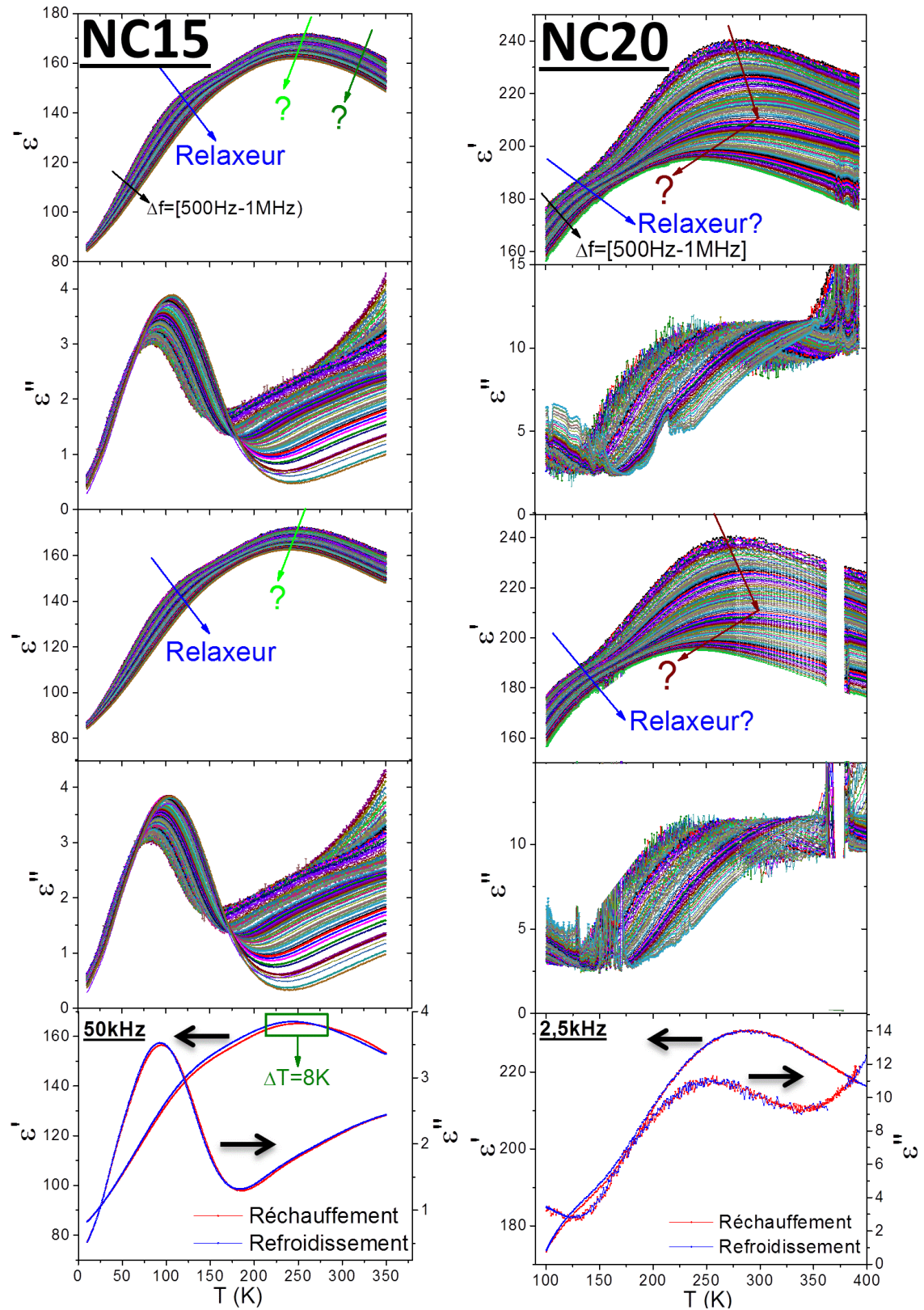


Figure IV.16: Evolution en température de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en réchauffement et refroidissement puis leur comparaison pour a) NC15 (1K.min^{-1} & 50kHz) ;b) NC20 ($2,5\text{K.min}^{-1}$ & $2,5+250\text{kHz}$).

Avant toute analyse, précisons que la nomenclature T_{C-I} et T_{C-M} correspondant respectivement aux températures de transition ferroélectrique intrinsèque et métastable a été retenue après l'étude du système Ndx (Cf. Chapitre III). En effet si nous n'avons pas encore formellement établi l'existence d'un état ferroélectrique dans la solution solide $NdCe$ (puisque nous n'avons pas présenté de cycles ferroélectriques), celui-ci existe néanmoins dans le composé $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ sur lequel sont basées ces deux solutions solides (Ndx et $NdCe$).

L'analogie entre le comportement diélectrique en réchauffement de cette solution solide $NdCe$, et celui observé dans le système Ndx , jusqu'au taux de substitution $x=0,10$ inclus, est parfaite. Le crossover ferroélectrique-relaxeur s'installe progressivement et l'amplitude de la transition ferroélectrique diminue au fur et à mesure que la transition relaxeur s'amplifie. Il en va de même de leurs températures de transition respectives, T_{C-M} et T_m . Mieux, la partie réelle de la permittivité diélectrique du composé NC10, comme celle du composé Nd85 dans la solution solide Ndx , présente une troisième anomalie entre la transition relaxeur et la transition ferroélectrique. Celle-ci semble correspondre avec le maximum de permittivité observé en refroidissement également. On conserve de plus la forte hystérèse thermique de la transition ferroélectrique, de l'ordre de 50-60K.

La forme des pics ferroélectriques intrinsèques, sur les mesures en refroidissement, évolue d'une signature typiquement ferroélectrique, fine et peu dispersée en température pour NC2, à une signature très large pour NC10. On retrouve ici un comportement très similaire à celui observé dans la solution solides Ndx (Cf. chapitre III [6, 8, 13]). Néanmoins, les mesures diélectriques en refroidissement dans la solution solide Nd/Ce montrent aussi que la substitution exalte la transition ferroélectrique intrinsèque mais aussi la transition relaxeur, qui voient toutes deux leurs amplitudes augmenter dans pour $x \leq 0,10$.

La seconde observation est plus surprenant et concerne les composés NC15 et NC20, dont la réponse diélectrique est identique en réchauffement et en refroidissement. Cela pourrait indiquer une cinétique diélectrique moins complexe pour ces compositions. Elles affichent des anomalies relaxeur similaires à basse température, mais une réponse diélectrique originale et différente à plus haute température. Pour NC15, c'est une anomalie dispersée en fréquence, mais dont l'amplitude, dans la partie imaginaire de la permittivité, décroît avec la fréquence, contrairement à ce qui est attendu pour une transition relaxeur. De plus, la température du maximum en permittivité réelle des basses fréquences est supérieure à celle des hautes fréquences, ce qui est également contradictoire avec le comportement relaxeur. On peut également envisager que cette anomalie n'est pas une signature diélectrique unique, et considérer la superposition d'une transition ferroélectrique (potentiellement discernable dans NC15 aux plus hautes fréquences) et d'une anomalie diélectrique dispersée en fréquence et atténuée aux fréquences les plus élevées. Une telle anomalie serait d'ailleurs cohérente avec l'évolution de la partie imaginaire.

Concernant NC20, on observe une signature originale : une anomalie dispersée en fréquence d'abord jusqu'à 75kHz, avec une dépendance classique en fréquence (augmentation de la température du maximum, diminution de la permittivité), puis une dispersion "inverse" jusqu'à 1MHz (diminution de la température du maximum et de la permittivité). Il est probable que de cette réponse diélectrique originale et complexe résulte l'existence d'au moins deux anomalies diélectriques très proches en température, de manière similaire à ce qui a été proposé dans le cas de NC15. Néanmoins il faut préciser qu'aucun élément expérimental ne permet d'envisager l'existence d'une transition ferroélectrique dans l'échantillon NC20, contrairement à NC15.

On peut également s'intéresser au renversement de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique entre basse fréquence et haute fréquence (transition α - β dans CBN). On distingue une anomalie de ce type dans la réponse diélectrique de l'échantillon NC4, après la transition ferroélectrique, aux environs de 350K. Cependant il n'est pas possible de confirmer formellement l'existence de cette transition dans les autres échantillons.

Même s'il est prématuré de tracer un diagramme de phase diélectrique de ce système, des caractérisations diélectriques plus poussées étant souhaitables, nous avons tout de même tenu à tracer l'évolution des différentes températures de transition relevées sur les mesures diélectriques en fonction de la substitution (Figure IV.17).

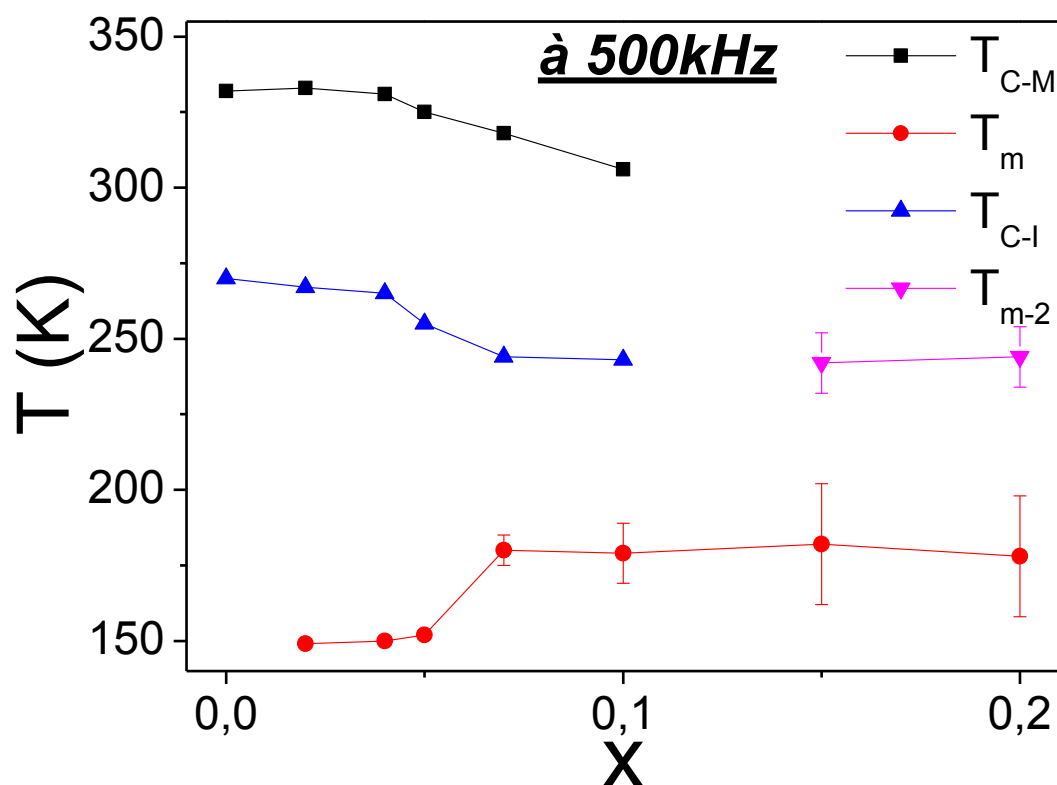


Figure IV.17: Evolution avec le taux de substitution des températures caractéristiques la solution solide $\text{NdCe Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{CeFeNb}_4\text{O}_{15}$.

On retrouve donc dans ce système une forte hystérèse thermique de la transition ferroélectrique, pour $x \leq 0,10$, et une stabilité de la température de transition relaxeur, pour $x \geq 0,07$. C'est sur la base de ce constat que nous avons entrepris d'étudier la cinétique de la transition ferroélectrique-paraélectrique dans la solution solide néodyme/cérium en réalisant des mesures diélectriques sous différentes rampes thermiques.

IV.2.2 Cinétique de la solution solide NC $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0,20$)

Dans cette partie, nous allons considérer deux approximations préalables : on négligera l'influence de la température de début d'expérience et la fatigue des échantillons.

IV.2.2.1 Effet de la rampe thermique

L'examen de la cinétique de la solution solide NdCe nécessite de séparer deux régions du futur diagramme de phase : avant et après la disparition de la transition ferroélectrique métastable. Commençons par les phases présentant un crossover relaxeur-ferroélectrique, pour des taux de substitutions $x < 0,15$.

Sur la figure IV.18 ci-dessous, on peut voir pour les compositions $x < 0,15$, qu'une rampe doublée peut déjà fortement impacter la réponse diélectrique.

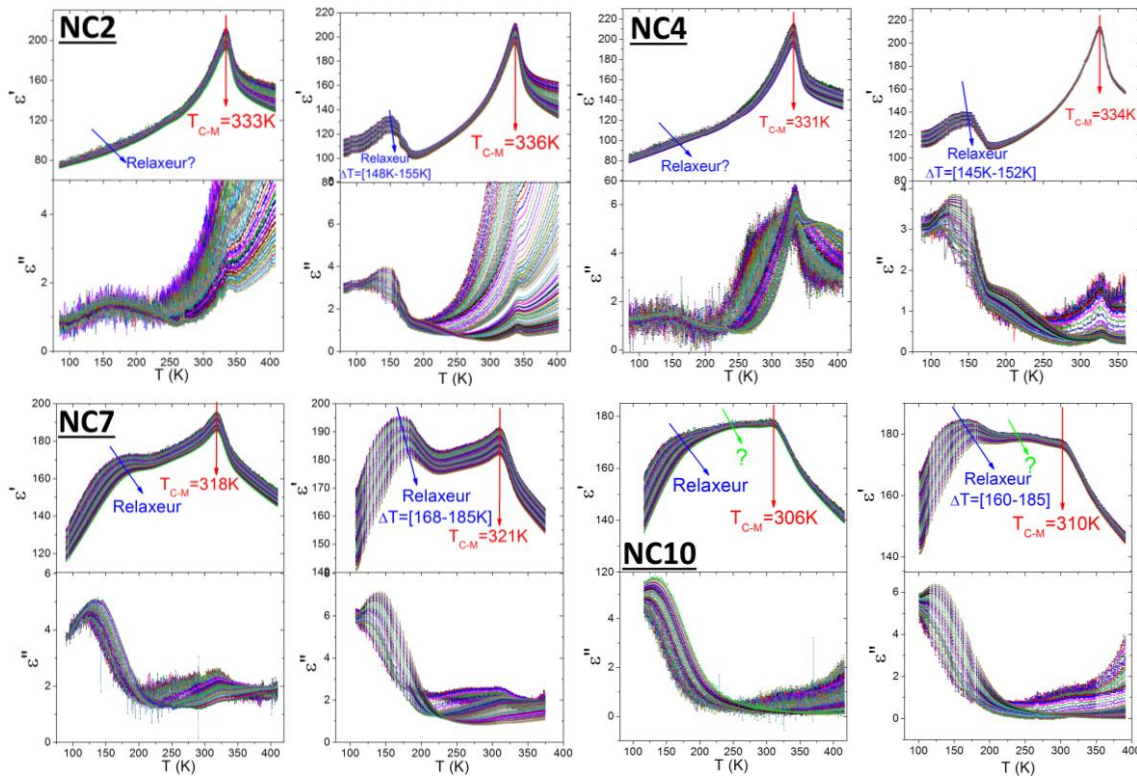


Figure IV.18 : Série de quatre couples de diagrammes diélectriques à rampes thermiques différentes pour les composés NC2, NC4, NC7 et NC10 dans la gamme de fréquence [1kHz-1MHz]. Pour chaque couple : rampes thermiques de $2\text{K}.\text{min}^{-1}$ (à gauche) et $3,5/4\text{K}.\text{min}^{-1}$ (à droite).

La lecture de ces quatre séries de diagrammes mène aux observations suivantes:

- ➔ Plus la vitesse de rampe est élevée, plus la température de Curie métastable T_{C-M} est élevée (à ce stade de l'étude, à pondérer en considérant la thermalisation).
- ➔ Plus la vitesse de rampe est élevée plus la transition relaxeur à basse-température est exaltée (une amplitude plus importante et, semble-t-il les températures des maxima en permittivité sont plus élevées, également à pondérer de la thermalisation).
- ➔ Il est impossible de conclure quant à l'évolution des ΔT_m , dont la détermination est rendue impossible par la résolution médiocre des mesures.

En examinant plus spécifiquement les compositions NC2 et NC4, d'autres observations surprenantes peuvent être faites :

- ➔ L'examen de transition relaxeur dans la partie imaginaire montre qu'une augmentation de la rampe thermique réduit la gamme de température sur laquelle s'étend la transition. Celle-ci s'étend en effet jusqu'à près de 250K dans NC2 et NC4 pour des mesures réalisées à $2K.min^{-1}$, mais semble terminée vers 180K dans NC2 et NC4 pour des mesures réalisées à $3,5/4K.min^{-1}$.
- ➔ Dans l'échantillon NC4 une transition de type α/β est visible dans la partie imaginaire de la permittivité vers 350K, dans les mesures réalisées à $2K.min^{-1}$, et cette transition semble déplacée vers les basses températures (environ 180K) dans les mesures à $3,5/4K.min^{-1}$. Cette hypothèse est soutenue par l'absence de dépendance en fréquence de la permittivité à T_C dans les mesures à $3,5/4K.min^{-1}$, contrairement aux mesures à $2K.min^{-1}$ où cette dépendance peut être attribuée à la transition α/β . Une transition similaire semble devenir détectable vers 180K dans l'échantillon NC2, lors des mesures à $3,5/4K.min^{-1}$.
- ➔ La diminution de l'extension thermique d'une transition, voire de la température à laquelle elle intervient, sous l'effet d'une augmentation de la rampe thermique, semble assez contre-intuitive. On s'attend en effet à voir les températures de transition augmenter (ne serait-ce qu'en raison d'effets de thermalisation), et les domaines thermiques associés à une transition s'étendre (ne serait-ce que pour d'évidentes raisons cinétiques, dans un système "conventionnel"). Nous n'avons pas d'hypothèse à émettre pour expliquer ces observations.

Dans le cas de NC10, la mesure rapide (à droite) confirme ce que l'on avait déjà entrevu sur la mesure initiale : il y a bien une troisième anomalie visible en réchauffement, qui semble dispersée en fréquence, ce qui serait original et a déjà été vu sur d'autres systèmes notamment $(Sr_{1-x}Ba_x)_4Nd_2Ti_4Nb_6O_{30}$ ($0 < x < 1$) ou $Sr_4(La_{1-x}Sm_x)_2Ti_4Nb_6O_{30}$ ($0,25 < x < 0,75$) [14]. On peut aussi confirmer la fenêtre thermique de cette transition, entre 250K et 270K, mais aucune conclusion n'est possible.

Nous avons également pu mesurer les échantillons NC15 et NC20 à des rampes différentes (Figures IV.19).

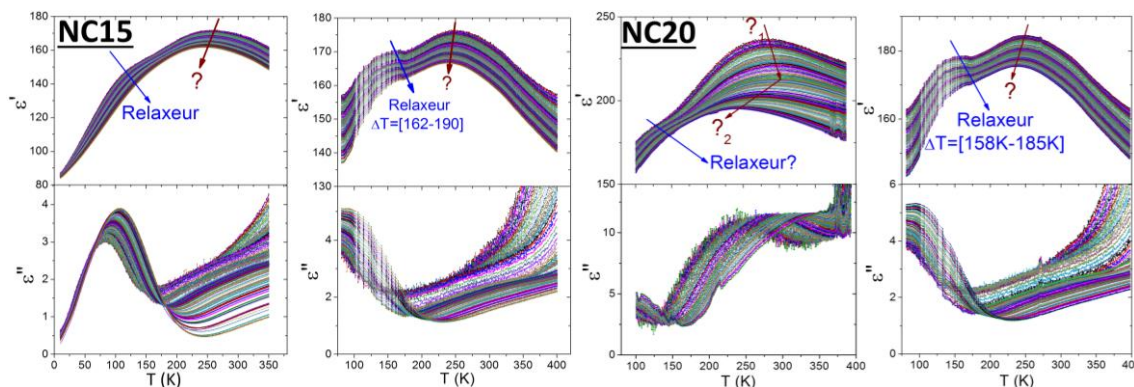


Figure IV.19: Mesures diélectriques en température des échantillons NC15 a) $1\text{K}.\text{min}^{-1}$ (noter la gamme de température différente) b) $2\text{K}.\text{min}^{-1}$ et NC20 c) $1,5\text{K}.\text{min}^{-1}$ d) $2,5\text{K}.\text{min}^{-1}$.

A nouveau l'augmentation de la rampe thermique semble légèrement exalter la transition relaxeur à basse température dans NC15 et NC20. Dans ce dernier échantillon par contre, l'augmentation de la rampe thermique semble également inhiber (ou repousser à plus haute température) l'anomalie diélectrique à l'origine d'une dispersion en fréquence de la partie réelle dans la gamme 0,5 - 75kHz.

Le comportement diélectrique de ces deux derniers échantillons est particulièrement complexe, et nous sommes pour l'instant dans l'impossibilité d'émettre des hypothèses justifiant les réponses diélectriques observées.

A ce point de l'étude cinétique on peut déjà affirmer que la rampe de mesure affecte systématiquement la transition relaxeur, en l'exaltant et en réduisant son extension thermique (les deux effets étant probablement liés). La transition relaxeur est cependant insensible au sens de la mesure, qui n'a d'effet que sur les composés possédant une phase ferroélectrique métastable, dans lesquels on observe une large hystérèse thermique de la transition ferroélectrique. Enfin on observe plusieurs anomalies diélectriques inexpliquées, bien que certaines soient compatibles avec une transition de type $\alpha-\beta$. Certaines de ces anomalies sont sensibles à la rampe thermique, d'une manière inattendue puisqu'elles s'expriment à plus basse température lorsque la rampe thermique augmente. La substitution du néodyme par le couple baryum/cérium a donc produit des comportements diélectriques inattendus et très originaux.

Afin d'aller plus loin dans cette étude cinétique, nous avons réalisé une série de mesure sur trois compositions ferroélectriques, NC2, NC4 et NC7, constituée de 2/3 jours de mesures consécutives sur le même échantillon au sein du PPMS, qui offre un excellent contrôle de la régulation thermique par flux d'hélium.

Des rampes de 0,5, 1, 2 et $5\text{K}.\text{min}^{-1}$ ont été appliquées aux céramiques NC2, NC4 et NC7 suivant le chemin thermique suivant (Figures IV.20).

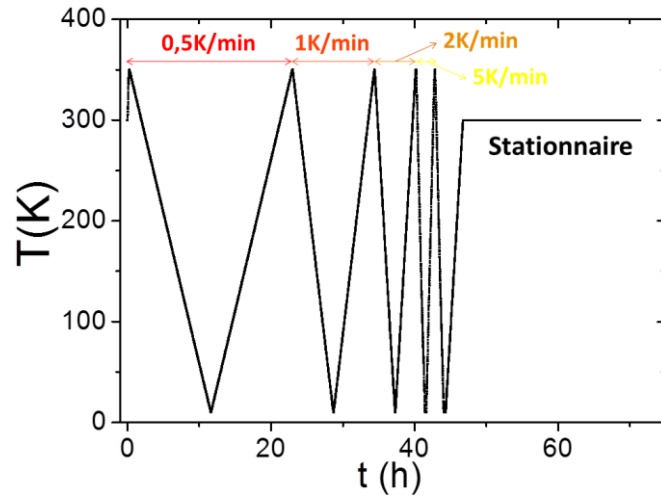


Figure IV.20: Profil thermique des rampes de mesures sur PPMS à 0,5, 1, 2 et 5K.min⁻¹.

Les réponses diélectriques comparées à 500kHz pour les trois céramiques sont reportées la figure IV.21 ci-dessous.

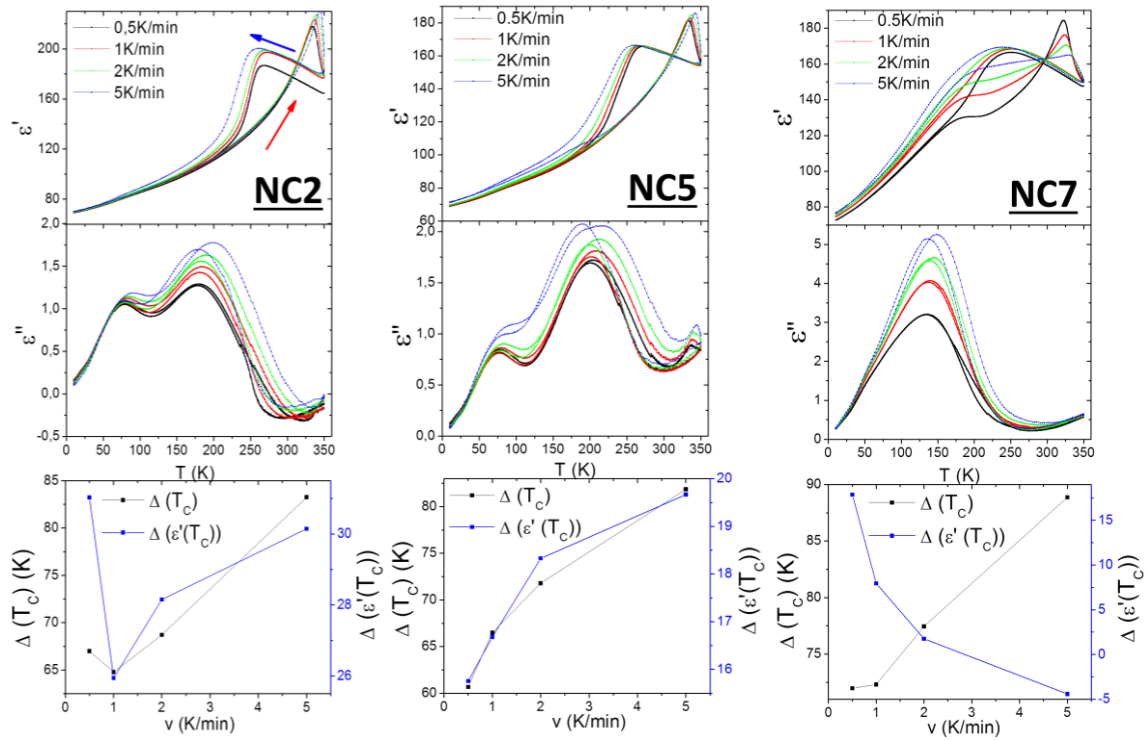


Figure IV.21: Dépendance en température de la permittivité réelle et imaginaire de la constante diélectrique et dépendance en rampe de mesure de l'hystérèse thermique et de permittivité. Avec $\Delta T_C = T_{C-M} - T_{C-I}$ et $\Delta \epsilon'(T_C) = \epsilon'(T_{C-M}) - \epsilon'(T_{C-I})$ où le premier quantifie l'hystérèse thermique et le second les différences d'intensité de transition entre les températures de Curie métastable et intrinsèque.

La première observation est que l'accès aux plus basses températures permet l'observation d'une nouvelle anomalie diélectrique qui se manifeste par un maximum dans la partie imaginaire aux environs de 60K dans les échantillons NC2 et NC4. Cette anomalie pourrait correspondre à des signatures diélectriques observées à basse température dans d'autres TTB comme dans le BANANA $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (à 30K), et y est identifié comme transition (du 1^{er} ordre) de type « lock-in » structural d'une phase incommensurable probablement associée à une distorsion des positions des oxygènes [15]. On distingue ensuite un second maximum dans la partie imaginaire attribuable à la transition relaxeur (non visible dans la partie réelle puisqu'une seule fréquence est représentée). On distingue enfin clairement dans la partie réelle la transition ferroélectrique, donc la signature est également visible dans la partie imaginaire pour l'échantillon NC5.

On voit ensuite ce que l'on a déjà assez largement observé, en substance l'évolution antagoniste des températures de transitions ferroélectriques intrinsèque et métastable sous l'augmentation de la vitesse de rampe, qui augmente l'amplitude de l'hystérèse thermique, et ce pour toutes les compositions (Figure IV.22, Cf. $\Delta T_C = f(v)$).

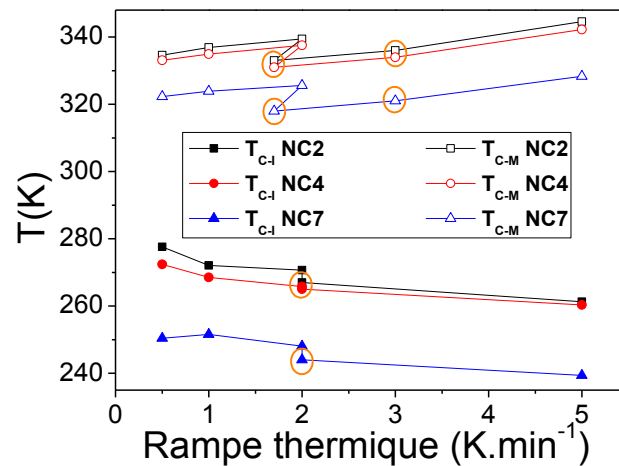


Figure IV.22 : Récapitulatif des températures de transition ferroélectrique intrinsèque et métastable à différentes vitesses de rampe de mesure. *Les vitesses entourées d'un cercle orange sont celles relevées lors des mesures dans la cellule inox présentée plus haut.*

Cette évolution linéaire pour toutes les compos (si l'on exclut les mesures en cellule inox) montre qu'il s'agit d'un problème de thermalisation. Cela infirme en partie nos conclusions faites auparavant dans le chapitre, où les écarts de températures de transitions T_C et T_m étaient probablement dues également à la thermalisation des échantillons.

Il y a aussi clairement une évolution de l'amplitude de la transition ferroélectrique avec l'évolution de la rampe de mesure. On observe ainsi un comportement similaire pour NC2 et NC4, dont les maxima de la permittivité à la transition augmentent légèrement avec la rampe, ce qui peut être dû à un "effet retard" : à T_{C-M} , une partie des dipôles, qui sont restés dans un état ferroélectrique métastable pour des raisons cinétiques (*a priori* due à la thermalisation), transitent brusquement vers l'état paraélectrique. Avec l'augmentation de la rampe, la proportion de dipôles restés dans l'état ferroélectrique métastable augmente, et engendre donc une augmentation de la permittivité à T_{C-M} . Le cas de NC7 est plus surprenant où les maxima aux températures de Curie intrinsèque et extrinsèque diminuent avec la rampe. Cela pourrait signifier, cette fois, que la vitesse de rampe est suffisamment élevée pour exclure une partie des dipôles de la réponse diélectrique de l'échantillon. En effet, en multipliant la rampe par 10 ($0,5 \rightarrow 5 \text{ K min}^{-1}$), on est passé d'une durée de 1h40 minutes, à une durée de 1h10 minutes pour une mesure en réchauffement. Cela signifie qu'une partie au moins des dipôles est caractérisé par un temps de relaxation supérieur à 70 minutes, ce qui est extrêmement long dans un diélectrique.

Le profil des parties imaginaires de la permittivité diélectrique est aussi digne d'intérêt. En effet, en réchauffement et en refroidissement, on remarque deux pics bien larges (plus le pic fin vers 340K correspondant à la transition ferroélectrique-paraélectrique en réchauffement) pour NC2 et NC4, et un épaulement sur un pic large pour NC7. Comme déjà indiqué, dans NC2 et NC4, on a un premier pic correspondant à une anomalie à basse température puis un autre associé à la transition relaxeur. Notre interprétation du pic unique de NC7 est de considérer que les signatures de l'anomalie basse température et de la transition relaxeur se recouvrent. Cette proximité pourrait expliquer le léger épaulement visible aux basses températures sur la mesure à $0,5 \text{ K.min}^{-1}$.

Ces systèmes TTB ferroélectriques (NC0→NC10) présentent donc des cinétiques suffisamment lentes pour être sensibles au sens de mesure, ainsi qu'à la rampe thermique et donc aux conditions de thermalisation. Il est donc pertinent de s'intéresser au comportement diélectrique statique de ces céramiques ferroélectriques dans la phase ferroélectrique métastable.

IV.2.2.2 Mesures statiques sur NC2, comportement de la zone ferroélectrique métastable

Cependant, pour des raisons de disponibilité expérimentale du PPMS, nous n'avons pu mener cette étude que sur l'échantillon ferroélectrique NC2. En revanche, nous avons réalisé deux tests (dénommés A et B dans la suite) de part et d'autre de la zone de croisement de la réponse diélectrique au refroidissement/réchauffement (Figure IV.23).

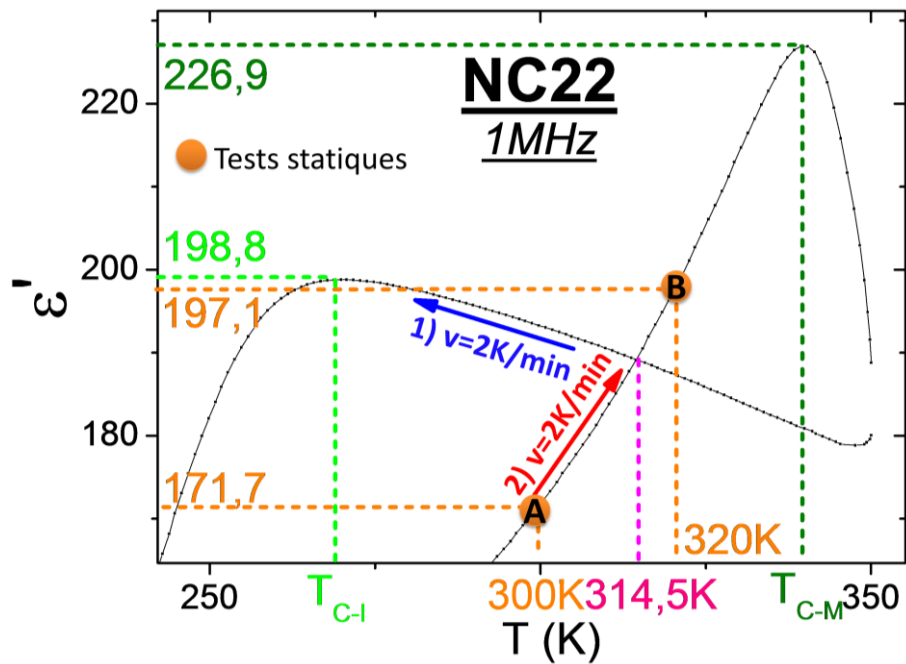


Figure IV.23: Zoom de la dépendance en température de la permittivité réelle avec indication des températures de mesures statiques et températures caractéristiques.

Deux cycles thermiques ont été appliqués à la céramique pour les deux mesures, respectivement une descente à $2K.min^{-1}$ jusqu'à 5K puis une remontée à $2K.min^{-1}$ jusqu'à 300K (au PPMS) et une descente à $2K.min^{-1}$ jusqu'à 85K puis une remontée à $2K.min^{-1}$ jusqu'à 320K (cellule Inox). Ici, on va chercher des preuves d'une éventuelle transition ferroélectrique-paraélectrique en statique (Figure IV.24).

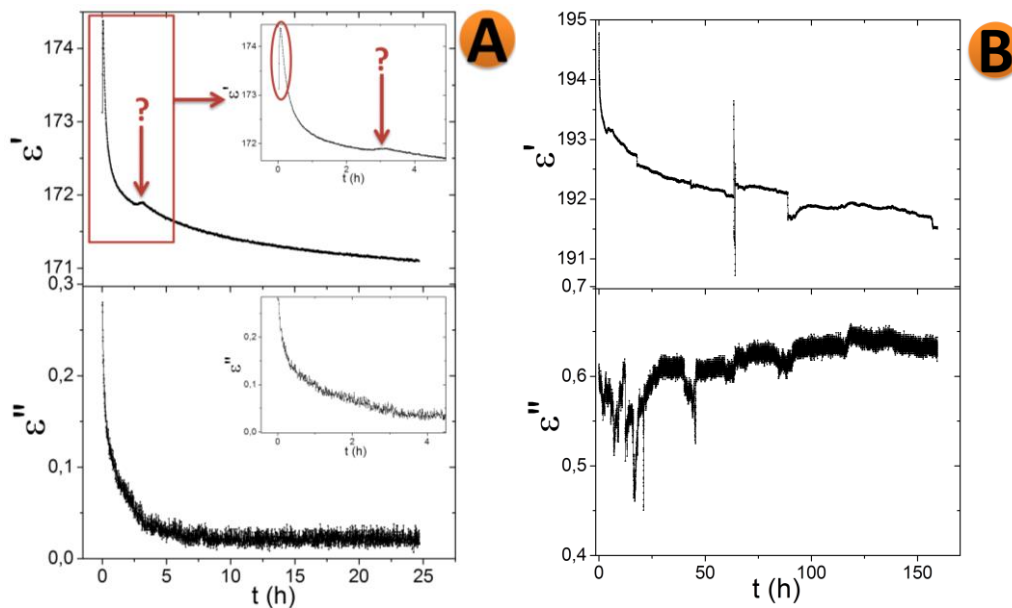


Figure IV.24: Dépendance en temps des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique mesurée (750kHz) à 300K (A) et 320K (B) respectivement mesurée en enceinte PPMS et cellule Inox.

L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique dans ces deux mesures est la même : d'abord une légère période associée à la thermalisation de la céramique (zone encadrée dans la figure IV.24.A, tout de même 20 minutes) puis une descente exponentielle qui est très lente à partir de 20h00 d'expérience environ.

Les artefacts sur la mesure B sont dus à des problèmes électroniques dans la cellule de mesure "inox". Dans le cas où la transition serait amenée à légèrement se manifester, il sera malheureusement impossible de véritablement conclure. Néanmoins, il est particulièrement notable que la partie réelle de la permittivité diélectrique continue à évoluer, et ce après 150 heures, confirmant une fois de plus une cinétique très lente de cette phase métastable présente.

De plus, on remarque, aux environs de la troisième heure dans la mesure "A", une anomalie qui pourrait correspondre à la transition diélectrique: compte-tenu de la durée de la transition dans ces conditions, on peut s'attendre à des variations de permittivité extrêmement faibles. Néanmoins la permittivité continue de décroître après cette anomalie, ce qui signifie que l'échantillon est toujours en train d'évoluer. On ne peut donc pas conclure sur la nature de cette anomalie, ni sur l'observation de la transition ferroélectrique au cours d'une mesure statique.

IV.2.3 Vers une meilleure compréhension de la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$

Cette section est consacrée aux caractérisations diélectriques supplémentaires *i.e.* la mesure, sur céramiques polarisées, des réponses pyroélectriques, piézoélectriques et de cycles d'hystérèses sur le système $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$. Ces mesures n'ont malheureusement pas pu être réalisées pour la solution solide lanthane/cérium, à cause d'une limitation technique déjà évoquée plus tôt: les montages de ces expériences utilisent tous l'azote liquide comme agent réfrigérant. Or, dans la solution solide La/Ce, les températures de transition sont inférieures à la température d'ébullition de N_2 . Ainsi, seuls les résultats obtenus sur la solution solide néodyme/cérium pourront être présentés ici.

IV.2.3.1 Mesures diélectriques sur céramiques NC polarisées

Les céramiques ont été polarisées en refroidissement sous 8kV.cm^{-1} de 380K à 80K. Leur réponse diélectrique, pour trois compositions témoins NC5, NC10 et NC15, sont visibles sur la Figure IV.25.

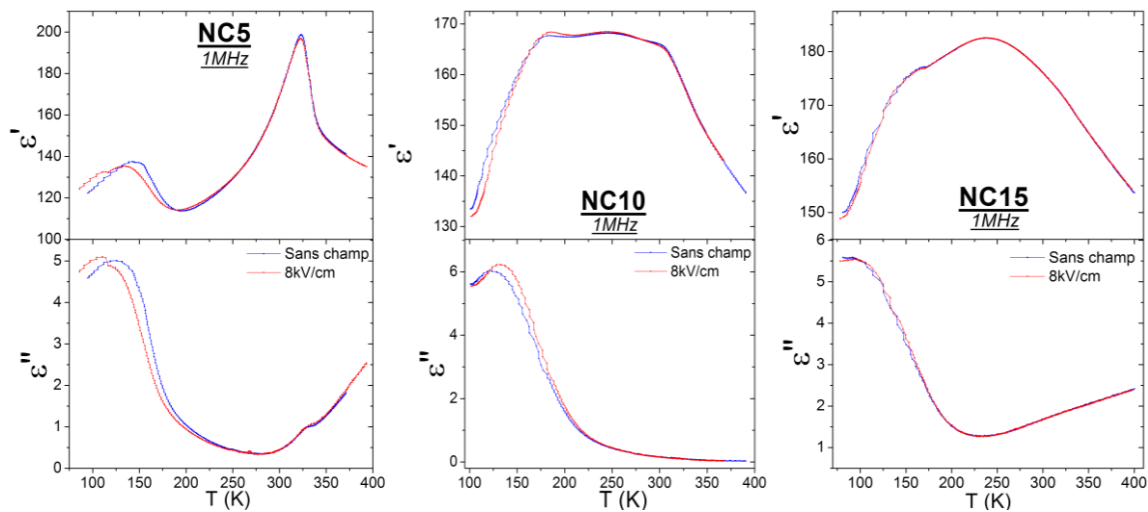


Figure IV.25: Partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température, sous champ (8kV/cm , rouge) et sans champ (bleu) pour les trois compositions NC5, NC10 et NC15.

Comme dans le cas de la solution solide Nd_x (Cf. Chapitre III) on n'observe aucune différence significative entre les diagrammes avec et sans champ. On confirme par là-même la séquence de transitions stable en champ. Le seul petit décalage autour de la transition relaxeur est vu comme résultant de températures en début d'expérience légèrement différentes.

En premier lieu, il est notable de n'avoir aucun décalage de la transition ferroélectrique métastable (en température ou intensité) suite à la polarisation. De même pour le composé NC15 (et NC20, non présenté ici) avec la transition très large vers 250K. Cela signifie que l'application du champ électrique n'induit aucun ordre particulier, qui aurait modifié la réponse diélectrique. Ce résultat tend à exclure aussi pour cette solution solide l'hypothèse d'un mélange verre dipolaire/ferroélectrique dans la phase intermédiaire, comme proposé par Stephanovich [16], car la réponse diélectrique d'un verre dipolaire est très sensible à une polarisation préalable.

De même la transition basse température n'est pas impactée, dans son intensité ou sa position, ce qui tend à prouver que la phase basse température n'est pas un verre dipolaire, mais selon toute vraisemblance un relaxeur.

Des mesures pyroélectriques et de cycles d'hystérèses, qui pourraient apporter de nouveaux éléments à cette réflexion, sont présentées ci-après.

IV.2.3.2 Mesures pyroélectriques

Les mesures pyroélectriques, dont le principe est décrit dans l'annexe A.6.3, sont réalisées entre 90K et 420K, après avoir polarisé les céramiques sous un champ électrique de 8kV/cm durant le refroidissement. La figure IV.26 ci-dessous représente la dépendance en température de la polarisation P et du coefficient pyroélectrique p pour toutes les compositions.

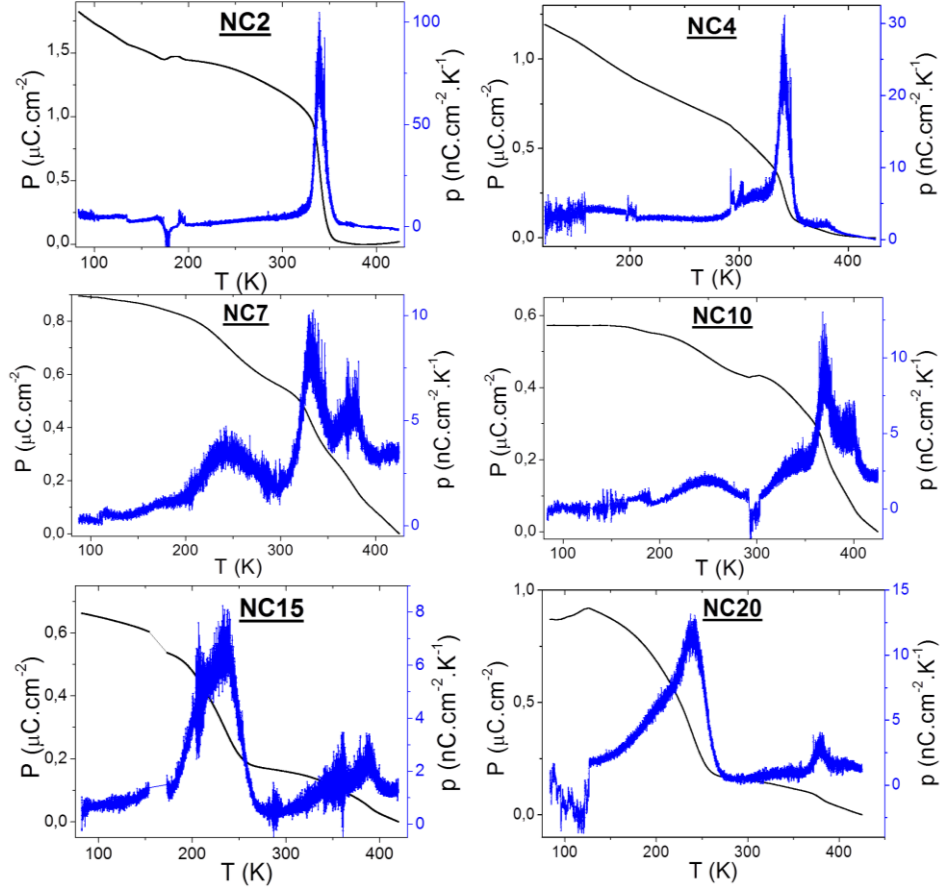


Figure IV.26: Polarisation et coefficient pyroélectrique en fonction de la température pour toutes les compositions étudiées.

En premier lieu, on confirme assez facilement la transition de l'état ferroélectrique métastable vers l'état paraélectrique dans les échantillons NC2-NC10.

On devine également des contributions supplémentaires, autour de la transition ferroélectrique, dans NC4, qui semblent ensuite conduire à l'émergence d'un pic supplémentaire (vers 370K, NC7). On peut ainsi rappeler, concernant ce composé, qu'une dispersion diélectrique est également visible au-dessus de la transition ferroélectrique dans la partie réelle de la permittivité et assimilée à une transition de type α - β (ainsi qu'un recroisement des hautes et basses fréquences de la partie imaginaire).

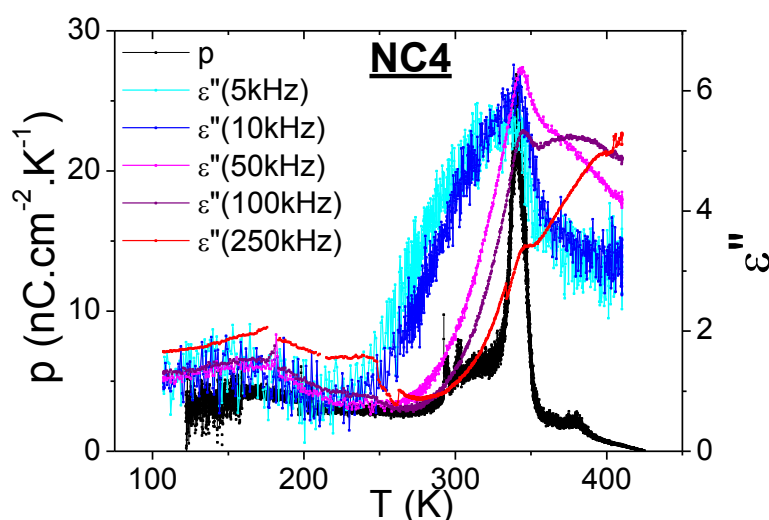


Figure IV.27: Dépendance en température de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique et du coefficient pyroélectrique du composé NC4. Mise en évidence du croisement des parties imaginaires à une température voisine de l'anomalie pyroélectrique à 370K.

Ce pic pyroélectrique supplémentaire devient la contribution principale dans l'échantillon NC10, au point que la signature ferroélectrique, clairement observée par ailleurs, est indiscernable. Enfin ce pic supplémentaire semble persister dans les échantillons NC15 et NC20, aux environs de 400K. Par ailleurs cette contribution pyroélectrique est absente dans l'échantillon NC2, et son amplitude évolue avec la composition, ce qui suggère qu'il ne s'agit pas d'une contribution parasite. Malgré tout il n'est pas possible, à l'aide des données actuellement disponibles, de déterminer formellement la nature de cette anomalie pyroélectrique.

La transition relaxeur à basse température se voit sous la forme d'un dôme très large vers [220-260K], sur les échantillons NC7 et suivants. Puis, comme lors des mesures diélectriques, lorsque le taux de substitution augmente l'amplitude du signal associé à la transition relaxeur augmente également. On peut noter pour l'échantillon NC20 la forme abrupte du pic de pyrocourant au terme de la transition relaxeur. Une telle allure est plutôt attendue pour une transition ferroélectrique qui intervient à une température précise, que pour une transition relaxeur qui se distribue sur une gamme de température relativement large.

Dans tous les cas, les mesures pyroélectriques confirment l'existence d'un ordre polaire à basse température ($T < 250\text{K}$) et une transition ferroélectrique-paraélectrique aux alentours des températures déterminées lors des mesures diélectriques.

	T_1 (K)	p_{MAX} (nC.cm ⁻² .K ⁻¹)
NC2	339,5	102
NC4	337	28,5
NC5	335	41
NC7	330	9,5
NC10	293	2,1
NC15	234	6,9
NC20	239	11,9

Tableau IV.3 : Récapitulatif des températures et valeurs des constantes pyroélectriques pour le signal associé à la transition ferroélectrique-paraélectrique. L'indexation du pic à basse température, imputable à la transition relaxeur est trop diffuse pour être relevée.

Les valeurs du coefficient pyroélectrique p aux transitions sont en parfaite correspondance avec celles déterminées dans le chapitre II (de plusieurs dizaines à quelques nC.cm⁻².K⁻¹).

L'observation de cette anomalie à basse température en pyrocourant, même si elle est difficilement indexable, plaide également dans le sens d'un état relaxeur à basse température, plutôt qu'un verre dipolaire. En effet, ces derniers n'ont usuellement pas de signal pyroélectrique. Confirmer l'état ferroélectrique passe maintenant par l'obtention de cycles d'hystérèses.

IV.2.3.3 Cycles d'hystérèses ferroélectriques

Les mesures pyroélectriques ont confirmé l'existence de la transition ferroélectrique métastable et celle de la transition relaxeur à basse température, tout en soulevant des questions à propos de contributions inattendues. On peut maintenant approfondir l'examen des transitions diélectriques définissant le crossover relaxeur ferroélectrique.

Confirmer l'existence du domaine ferroélectrique pour $x \leq 0,10$ (et pourquoi pas de la transition relaxeur à basse température) nécessite la mesure de cycles d'hystérèses ferroélectriques. Ceux-ci ont été obtenus (sous 8 kV.cm^{-1}) et enregistrés avec succès, seulement en réchauffement (de 80K à 360K), pour tous les échantillons jusqu'à NC7 compris.

Pour les phases NC10, NC15 et NC20 des cycles d'hystérèses ont été mesurés sans aucun signe de polarisation (cycles fermés). Cela signifie soit qu'il n'y a pas de transition ferroélectrique, soit que le champ coercitif est trop élevé pour obtenir un cycle dans nos conditions expérimentales. Dans le cas de la céramique NC15 qui a été thermalisée jusqu'à 85K puis réchauffée, aucun cycle d'hystérèse ferroélectrique n'a été obtenu dans l'intervalle [100K-300K]. Nous avons testé jusqu'à un champ électrique appliqué de 12 kV.cm^{-1} (tension surfacique de claquage, Cf. Chapitre III), sans succès.

Un exemple de cycle ferroélectrique est donné pour le composé NC5 (Figure IV.28), où sont présentés les cycles de courant et de polarisation à deux températures.

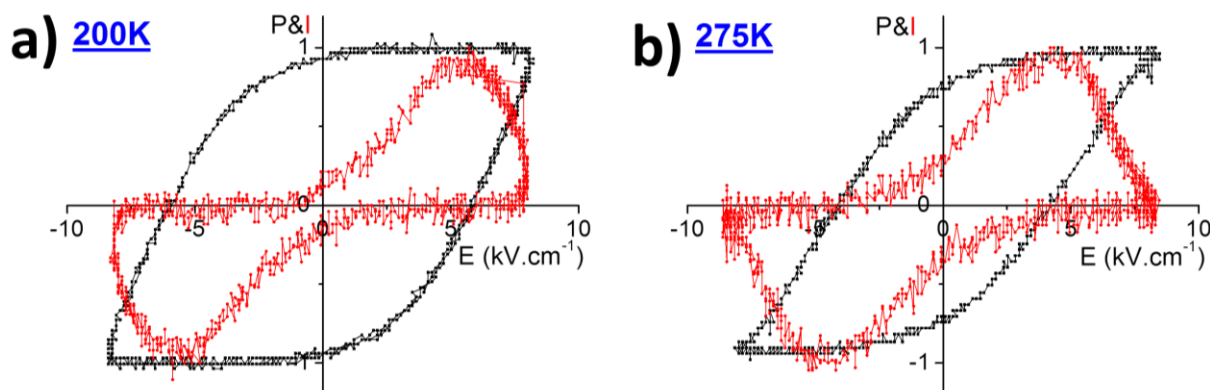


Figure IV.28: Cycles de polarisation $P=f(E)$ et de courant $P=f(I)$ du composé NC5, normalisés, enregistrés à : a) 200K et b) 275K.

Nous avons essayé d'obtenir un cycle de polarisation environ tous les 3-5K, avec une maîtrise de la rampe satisfaisante jusqu'à 280K ($2-3 \text{ K.min}^{-1}$) puis un peu plus instable jusqu'à 360K ($3-7 \text{ K.min}^{-1}$). Un cycle de courant de contrôle est effectué tous les 10-15K pour s'assurer d'une part de la qualité et cohérence des cycles de polarisation (ainsi que les paramètres P_r et E_c calculés) mais aussi parce que les contributions intrinsèques et extrinsèques de l'échantillon évoluent avec la température et nécessite un ajustement de la compensation RLC.

L'obtention de cycles de polarisation et de courant ouverts et saturés confirme l'existence d'un domaine ferroélectrique. La figure IV.29 rend compte de l'évolution de ces cycles de polarisation avec la température, toujours pour le composé NC5.

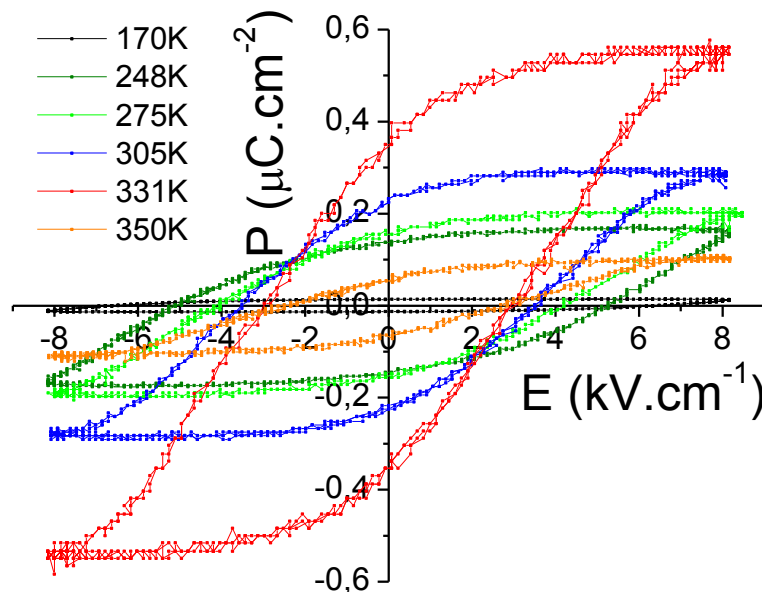


Figure IV.29: Cycles d'hystérèse ferroélectrique sur la céramique NC5 à plusieurs températures.

Lors de l'expérience on observe un comportement similaire aux céramiques des études Ndx ou NbTa, à savoir :

- ➔ l'absence de cycles à température ambiante (tests jusqu'à 14kV.cm^{-1}) en début d'expérience confirmant qu'à cette température l'état ferroélectrique est métastable
- ➔ aucune ouverture de cycle dans la zone relaxeur (jusqu'à 14kV.cm^{-1} également), confirmant sa singularité par rapport aux relaxeurs canoniques où il est possible d'induire un état ferroélectrique sous un champ suffisamment important.
- ➔ confirmation de l'extension thermique et compositionnelle du domaine ferroélectrique (intrinsèque+métastable) mis en évidence par les caractérisations précédentes et la bonne rigidité diélectrique de nos céramiques (14kV.cm^{-1} appliqué sans claquage dans la phase ferroélectrique)
- ➔ le champ coercitif diminue lorsque la température augmente, ce qui est cohérent avec la mobilité accrue des murs de domaines dans le matériau par activation thermique
- ➔ la polarisation spontanée augmente avec la température jusqu'à un maximum juste avant la T_{C-M} et persiste encore 15-20K après (en cohérence avec l'extension thermique de la transition ferroélectrique observée lors des mesures diélectriques)

On a ainsi pu tracer la polarisation rémanente et le champ coercitif, à chaque température, pour les céramiques NC2, NC4, NC5 et NC7. Leur évolution en fonction de la température est présentée sur la figure IV.30 ci-dessous.

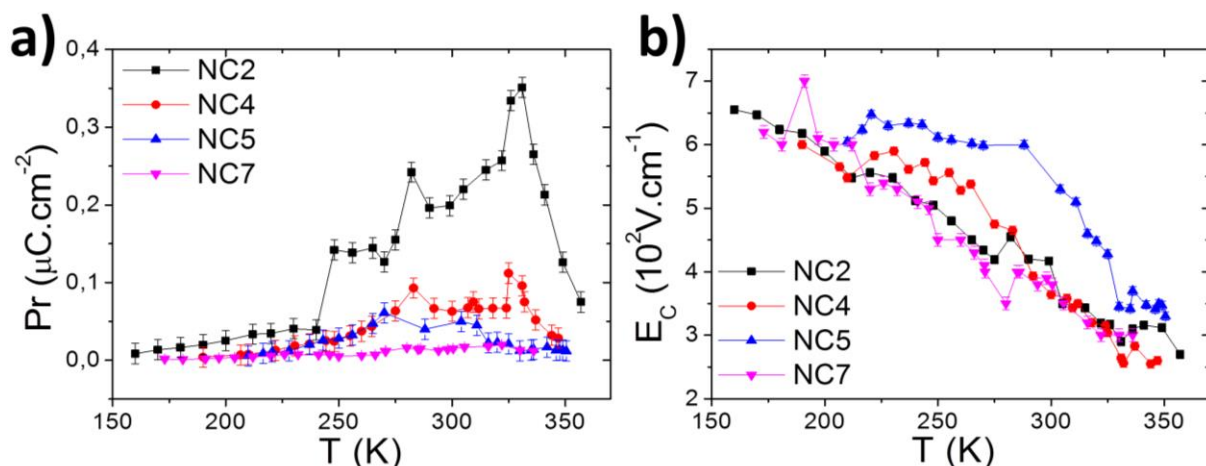


Figure IV.30 : Profils de la polarisation rémanente et du champ coercitif en fonction de la température pour 4 compositions NC2, NC4, NC5 et NC7.

Pour les céramiques NC2, NC4 et NC5 deux maxima sont visibles et semblent correspondre à la T_{C-I} et la T_{C-M} . Dans les échantillons NC4 et NC5, la polarisation semble même suivre un plateau entre ces deux températures, tout comme le champ coercitif. Dans tous les cas les polarisations sont très faibles, comme l'illustre la courbe relative à l'échantillon NC7.

On peut remarquer le champ coercitif plus important dans l'échantillon NC5, par rapport à l'échantillon NC4, malgré la faible différence de composition.

Nous avons aussi relevé les polarisations rémanentes et champ coercitif à 300K, toujours en réchauffement et tracé leur évolution (Figure IV.31). Celle-ci confirme que l'ordre ferroélectrique disparaît progressivement avec la substitution, comme suggéré par les mesures diélectriques.

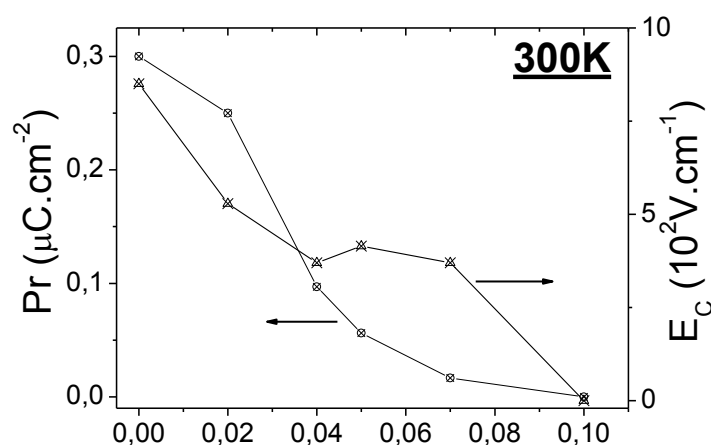


Figure IV.31: Dépendance en composition de la polarisation rémanente pour $0 \leq x \leq 0,20$. Valeurs nulles pour NC10 à 300K.

L'impossibilité d'obtenir des cycles d'hystérèses ferroélectriques dans l'état relaxeur basse température n'est pas vraiment cohérent avec l'obtention de pics en pyrocourrant ni avec les relaxeurs canoniques comme PMN (Cf. I.2.2). Néanmoins, cela pourrait venir d'un champ coercitif trop important, la qualité de nos céramiques ne nous permettant pas d'appliquer des champs extrêmement élevés. Afin d'apporter de nouveaux éléments expérimentaux, notamment sur ce dernier point, nous avons mesuré la réponse piézoélectrique de nos échantillons.

IV.2.3.4 Mesures piézoélectriques

Nous avons donc entrepris des mesures piézoélectriques sur toutes les céramiques, avec le même protocole expérimental décrit dans l'annexe A.6.4. Nous avons détecté une résonance piézoélectrique vers 80-100K pour toutes les compositions et avons ainsi enregistré et tracé l'évolution de la conductance G en fonction de la fréquence entre 80K et 400K (Figure IV.32 et IV.33). La forte similitude avec respectivement NC4, NC10 d'un côté et NC15 de l'autre le permet.

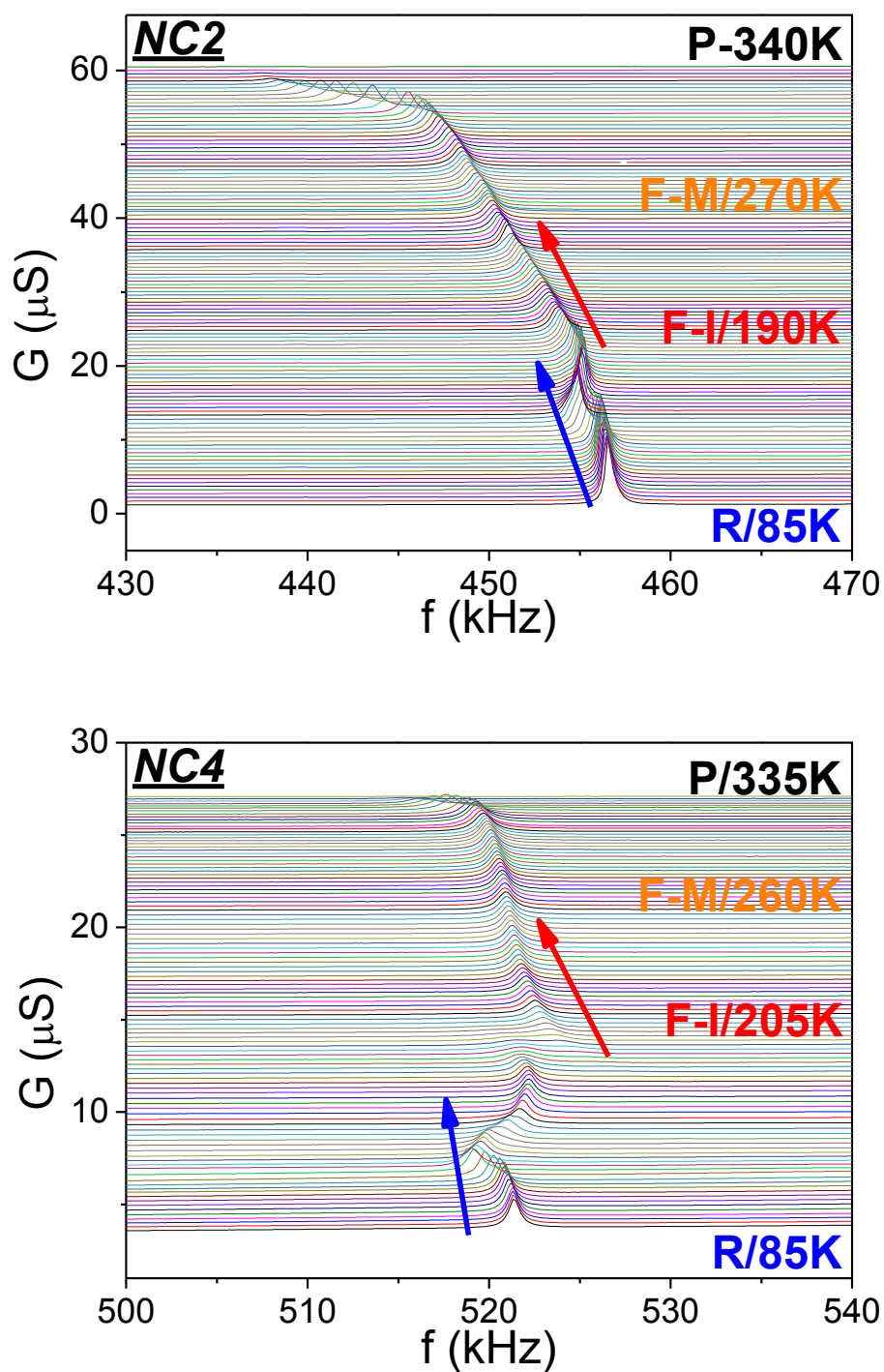


Figure IV.32: Spectres de conductance en température des céramiques NC2 et NC4. Rampe de mesure : de 2-3K.min⁻¹ (pour les basses températures [80-140K], vitesse proche de 3K.min⁻¹).

« F-I » correspond à l'entrée dans le domaine ferroélectrique intrinsèque. « F-M » correspond à l'entrée dans le domaine ferroélectrique métastable avec une baisse d'intensité continue.

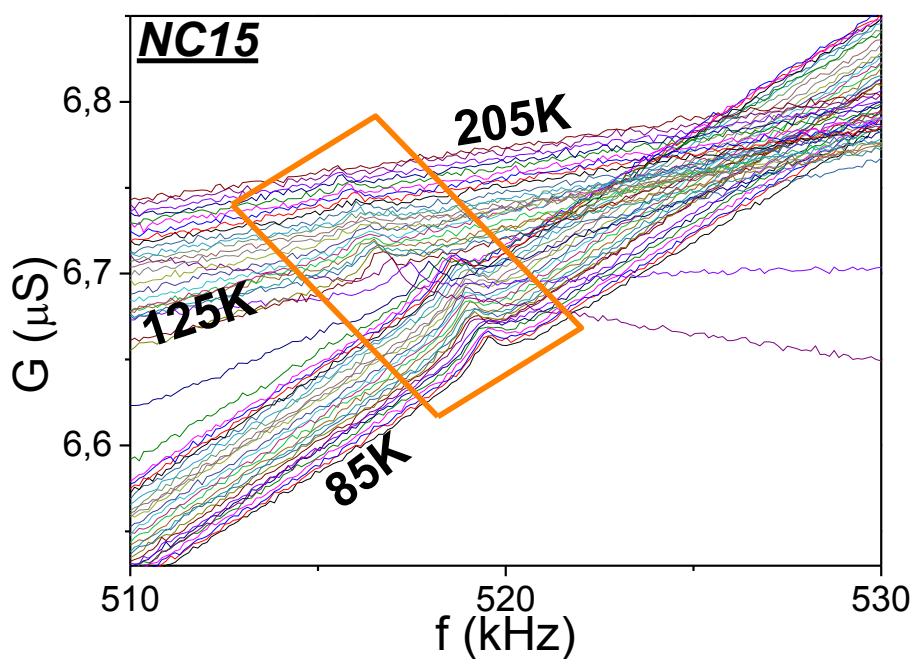
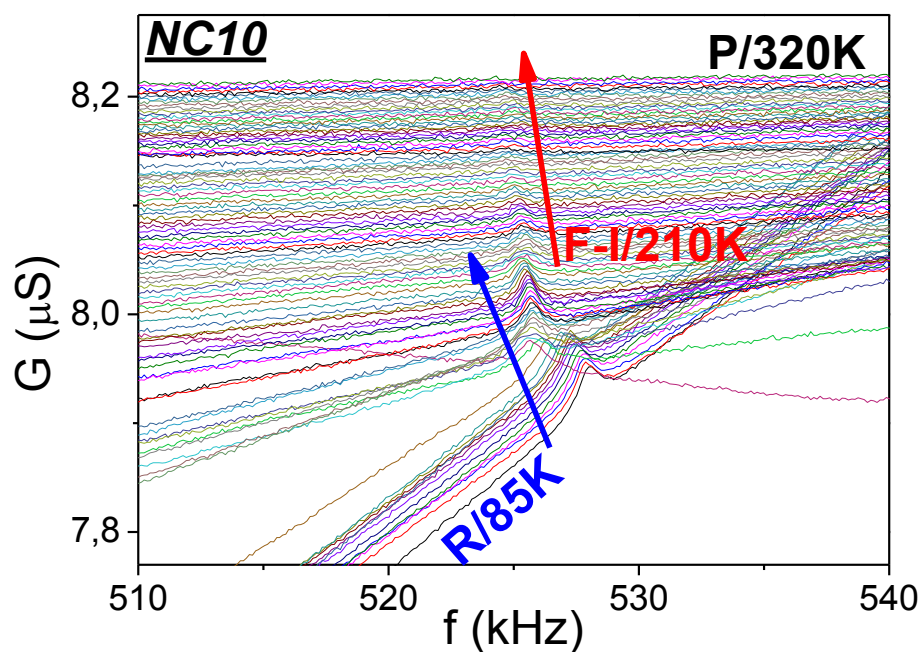


Figure IV.33: Spectres de conductance en température des céramiques NC10 et NC15. Rampe de mesure : de 2-3K.min⁻¹ (pour les basses températures [80-140K], vitesse proche de 3K.min⁻¹). A noter que dans le cas de NC15, aucun signal n'a pu être détecté après 205K.

Même si les différentes mesures diélectriques réalisées jusqu'à présent n'ont pas permis de conclure définitivement sur la nature de(s) transition(s) observée(s), il est remarquable d'obtenir un pic de résonance pour les compositions NC15 et NC20. Cela montre bien qu'il y a dans ces matériaux un ordre polaire, confirmant les résultats des mesures pyroélectriques. Il est à souligner tout de même la très faible intensité des signaux observés.

Les cas de NC2 et NC4, présentant transition relaxeur de faible amplitude, sont très intéressants. Tout comme dans le cas des mesures sur Nd95 (Cf. III.2.3.2), on a un signal à basse température ($\sim 100\text{K}$) dont l'intensité diminue et qui s'élargit jusqu'à la transition relaxeur ($\sim 150\text{K}$), le tout avec une bonne continuité (sans rupture), n'indiquant pas une transition de phase. De cet élargissement émerge un autre pic de résonance. Celui-ci s'intensifie et s'élargit jusqu'à une autre température ($\sim 200\text{K}$) où une séparation de pics avec transfert d'intensité s'opère. Puis un unique pic de résonance subsiste jusqu'à la T_{C-M} . A noter une baisse d'intensité et un tassement relatif à partir approximativement de la T_{C-L} , ce qui ne constitue pas un indice non plus de la différence entre les états ferroélectriques intrinsèque et métastable. Cette observation particulière de séparation de pics vers 200K a déjà été faite sur les céramiques faiblement substituées en tantale ($x=0,1$ dans $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_{15}$), dans le cadre de la thèse de M.Albino [8]. On voit plus finement cet étrange « phénomène » à 210K pour la céramique NC4 sur la figure IV.34.

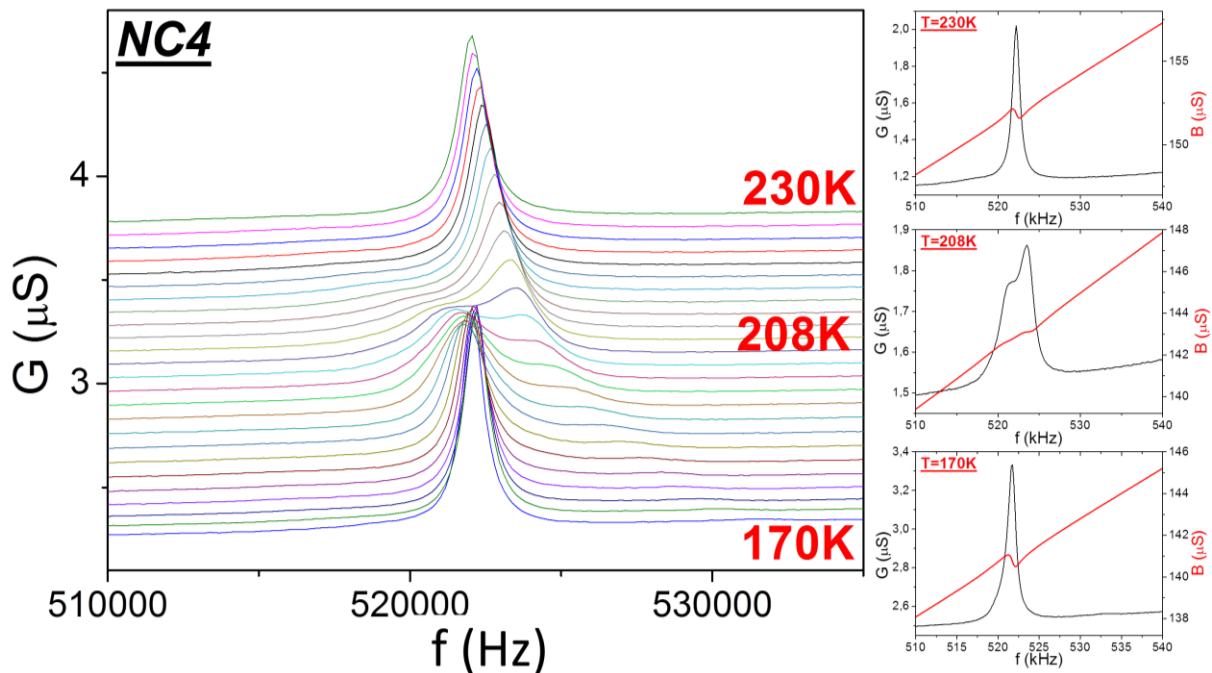


Figure IV.34: Spectres de conductances de la solution solide NC4 dans la gamme $[170-230\text{K}]$, et spectres d'admittances à 170K , 208K et 230K .

Les mesures sur les compositions où les transitions relaxeurs et ferroélectriques sont d'amplitude similaire en mesures diélectriques, à savoir NC7 et NC10, ne permettent pas de confirmer cette séparation de pics vers 200K, mais confirment celle s'opérant aux alentours de la transition relaxeur.

Les mesures piézoélectriques pratiquées sur toutes les compositions ont en premier lieu confirmé les observations précédentes au sein des solutions solides présentant le crossover relaxeur-ferroélectrique, avec la présence d'une résonance dans l'état relaxeur. Cela confirme de fait sa nature polaire, quand bien même aucun cycle d'hystérèse n'ait été obtenu.

Nous avons aussi mis en évidence, et ce pour les composés présentant une signature relaxeur « peu intense », une transition vers 200K, ou tout du moins, un changement d'ordre polaire. Cette température correspond sur les mesures de permittivité (Cf. IV.2.1.2) au minimum atteint au milieu du crossover, i.e. entre le pic ferroélectrique et relaxeur, c'est-à-dire la fin effective de la transition relaxeur, confirmée par l'évolution de la partie imaginaire. De plus, pour les compositions très substituées NC15 et NC20, nous avons confirmé la présence d'un ordre polaire peu intense, confirmant les mesures pyroélectrique et soutenant un peu plus l'hypothèse d'un état ferroélectrique dans ces céramiques.

IV.2.4 Transition relaxeur et ferroélectrique

IV.2.4.1 Affinements Vogel-Fulcher

A l'issue de toutes ces caractérisations diélectriques, il convient de faire un point sur ce que l'on sait de sur l'anomalie diélectrique à basse température. Dans un premier temps, on a mis en lumière à travers les mesures diélectriques en température, et c'est rappelé sur la figure IV.35 pour les deux solutions solides, un fort effet de la substitution sur la température de transition, l'amplitude de la transition et sa dispersivité ΔT_m . Ces points vont plutôt dans le sens d'un état relaxeur d'autant plus désordonné que la substitution avance et donc le désordre cationique augmente.

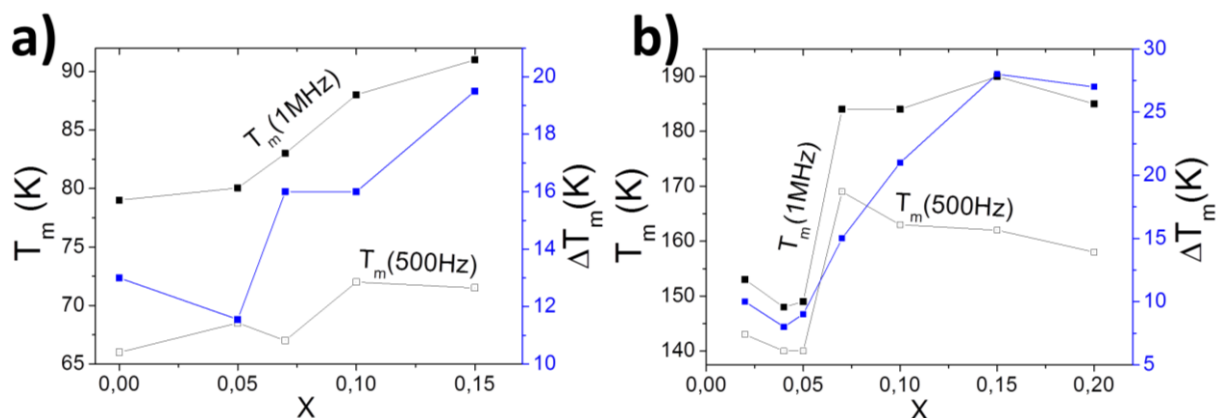


Figure IV.35: Evolution des T_m et la dispersivité des transitions relaxeurs ΔT_m ($T_m(1\text{MHz}) - T_m(500\text{Hz})$) pour les deux solutions solides LaCe (a) et NdCe (b).

On a ensuite montré que cette phase basse température n'est affectée, ni dans son intensité, ni dans sa position, par un quelconque champ électrique (mesures diélectriques sous champ). De plus, des signaux pyroélectriques ainsi que piézoélectriques ont été attribués à cette phase, confirmant un état polaire. Ces observations plaident également pour un état relaxeur. Le seul indice contradictoire est l'impossibilité d'induire un état ferroélectrique et donc d'obtenir des cycles d'hystérèses ferroélectriques dans cette phase, et ce, pour tous les échantillons.

Enfin, nous avons effectué des essais de modélisation de ces transitions basse température par les lois d'Arrhenius et Vogel-Fulcher. Les essais utilisant la loi d'Arrhenius se sont révélés infructueux, excluant une relaxation de Debye, et nous avons avec succès entrepris des affinements Vogel-Fulcher pour les deux solutions solides.

Les résultats des ajustements sont présentés dans le tableau IV.4 ci-dessous. Les difficultés lors de l'indexation des maxima des transitions relaxeurs de NC4 et NC5, trop faibles, ont rendus impossible leur modélisation par la relation de Vogel-Fulcher.

	ω_0 (THz)	E_A (meV)	T_{VF} (K)
LC5	11,5(0,2)	56,4(1,9)	39,8(1,3)
LC7	0,38(0,05)	44,7(7,8)	42,8(3,3)
LC10	10,5(0,1)	64,2(1,8)	44,2(1,3)
LC15	68,3(8,1)	78,4(1,7)	40,2(1,1)
NC7	$1,20(0,5) \cdot 10^{-3}$	13,3(4,3)	162(3,63)
NC10	$2,87(0,8) \cdot 10^{-4}$	12,6(3,2)	158,6(2,9)

Tableau IV.4: Paramètres caractéristiques issus des affinements Vogel-Fulcher. ω_0 est l'extrapolation de la fréquence haute température, E_A l'énergie d'activation et T_{VF} la température de gel.

Dans le cas de la solution solide LaCe, la température de gel, reliée à la transition dynamique/statique [17, 18, 19], n'évolue pas beaucoup avec la substitution. L'évolution des paramètres extraits de ces ajustements ne présente d'ailleurs pas de tendance claire. Dans le cas de la solution solide NdCe, seuls NC7 et NC10 ont pu être traités, ce qui ne permet pas d'évaluer l'évolution des différents paramètres.

IV.2.4.2 Loi de Curie-Weiss

Afin d'évaluer la nature des interactions polaires en jeu ainsi que la nature des mécanismes mis en jeu lors de la transition de phase, nous avons effectué des affinements Curie-Weiss sur les deux solutions solides sur la base des mesures effectuées en refroidissement à 1MHz (Tableaux IV.5 et IV.6).

x	C (K)	T _{CW} (K)
0*	100054	-217
0,02	85668	-316
0,04	92258	-291
0,07	108526	-319
0,1	83541	-184
0,15	107455	-360
0,2	113733	-364

Tableau IV.5: Paramètres issus de l’affinement Curie-Weiss (à 1MHz) des transitions ferroélectriques intrinsèques de la solution solide NdCe. *Les valeurs issues des affinements pour NC10 (en rouge), se singularisent dans la série.*

x	C (K)	T _{CW} (K)
0,05	52494,9	-606,5
7	59124,1	-617,2
0,1	117490,8	-754
0,15	174351,3	-1033,5

Tableau IV.6: Paramètres issus de l’affinement Curie-Weiss (à 1MHz) des transitions relaxeurs de la solution solide LaCe.

Les valeurs très fortement négatives des températures de Curie-Weiss confirment une fois de plus l’existence d’interactions antiferroélectriques, qui se renforcent avec la substitution dans les deux systèmes. Néanmoins, on note une fois de plus la valeur singulière pour l’échantillon NC10. De plus, les valeurs de constante de Curie (10^4 - 10^5) indiquent une transition de phase de nature displacive, et donc une forte non-linéarité des céramiques.

IV.2.5 Diagramme de phase diélectrique de la solution solide NC Ba_{2+x}Nd_{1-2x}Ce_xFeNb₄O₁₅

Notre connaissance du système et la confirmation de deux états ferroélectriques différents, dont un dont le domaine paraélectrique suit la loi de Curie-Weiss nous ont permis de tracer le diagramme de phase diélectrique de la solution solide NdCe (Figure IV.36). Néanmoins, concernant les échantillons NC15 et NC20, la seconde transition est indéterminée. Elle possède un signal pyroélectrique et piézoélectrique, semble indépendante de la température, ne montre pas d’hystérèse thermique ferroélectrique particulière, et aucun cycle d’hystérèse ferroélectrique n’a pu être induit. Tous ces éléments nous ont menés à la désigner comme une deuxième transition relaxeur de température de transition T_{m-2}, même si c’est purement hypothétique.

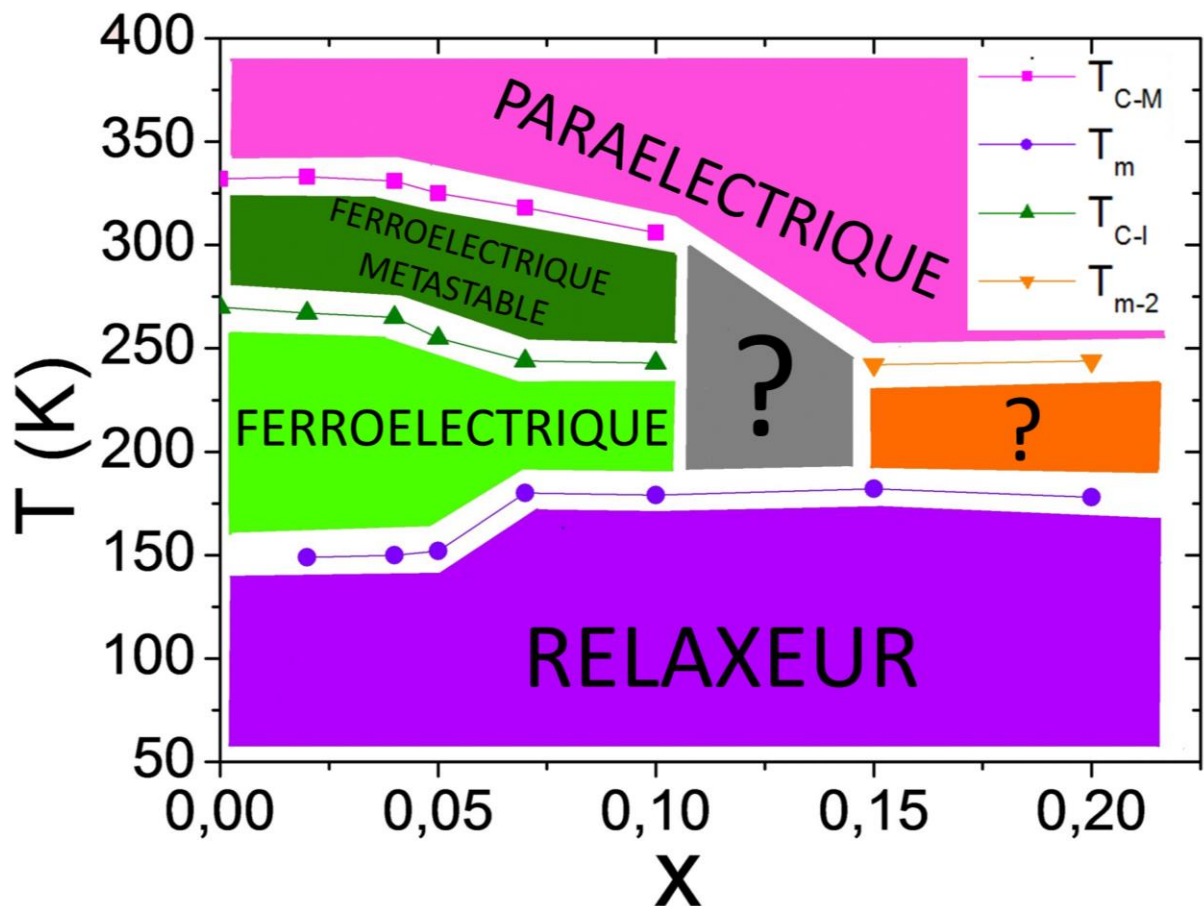


Figure IV.36 : Diagrammes de phases diélectriques à 100kHz pour la solution solide néodyme/cérium $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ avec variation des températures de transitions diélectriques T_{C-I} (température de Curie intrinsèque), T_{C-M} (température de Curie métastable), T_m (température de transition relaxeur basse température), T_{m-2} (température de transition relaxeur haute température).

En effet, on constate un profil « classique », pour les TTB dérivés du ferroélectrique $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, jusqu'à $x=0,10$ à savoir :

- un resserrement du domaine ferroélectrique intrinsèque ($\Delta T_{\text{FERRO}} = T_{C-I} - T_m \downarrow$).
- une largeur en température du domaine ferroélectrique métastable relativement constante ($T_{C-M} - T_{C-I} \approx \text{constante}$).
- une augmentation de la T_m .

Tous ces points ont déjà été notés lors de l'étude des solutions solides TTB au néodyme avec substitutions en site B (Cf. Chapitre III, [10]).

Puis, pour la gamme de composition $0,10 < x \leq 0,20$, on est toujours en présence de deux transitions, dont la nature est néanmoins indéterminée et apparemment indépendante du sens de la rampe thermique lors de la mesure. Dans le cas de NC10 on est encore clairement dans le cas du crossover ferroélectrique-relaxeur avec fort effet cinétique. De plus il semblerait que la T_{m-2} est dans la continuité parfaite de la T_{C-I} , plaidant plutôt pour une transition ferroélectrique qui est très proche d'une transition relaxeur ou d'une anomalie diélectrique présentant une dispersion en fréquence. Celle-ci n'étant d'ailleurs pas facilement indexable en température, l'écart entre ces deux est sûrement moindre que ce qu'affiche le diagramme de phase. Dans cette hypothèse-là, la non dépendance de la réponse diélectrique aux conditions de variation de la température traduirait alors la suppression du domaine métastable.

Une dernière hypothèse serait la suivante, et fonctionnerait avec toutes les caractérisations, même si nous n'en avons aucune preuves : en l'absence de cycles ferroélectriques, nous pouvons tout de même envisager une anomalie diélectrique indépendante de la fréquence, à savoir une transition antiferroélectrique. Néanmoins, il deviendrait encore plus difficile d'expliquer la transition relaxeur à basse température.

IV.2.6 Conclusions des études diélectriques

D'un point de vue diélectrique, la solution solide au lanthane ($0 < x < 0,15$), purement relaxeur lorsque $x=0$, conserve ce comportement avec une légère remontée des températures de transitions T_m avec la substitution. Plus étonnant, c'est l'amplitude de la transition qui est dans le même temps plus que doublée. Une légère dispersion, non analysée en profondeur, a pu être observée sur la partie réelle vers 300K, la partie imaginaire indiquant bien elle deux relaxations dont la seconde s'amplifiant avec la substitution.

La solution solide au néodyme présente un comportement très similaire à la solution solide Ndx (Cf. Chap. II), jusqu'à la composition $x=0,10$, à savoir un crossover ferroélectrique-relaxeur, et l'existence d'un domaine ferroélectrique métastable, due à une forte hystérèse de la transition ferroélectrique et dans lequel les cycles d'hystérèses ferroélectriques atteignent leur maximum de polarisation rémanente. L'identification d'une composition limite, *i.e.* NC10, a également été possible, même si celle-ci possède toujours une transition ferroélectrique en refroidissement. Les transitions ferroélectriques intrinsèques répondent également à la loi de Curie-Weiss (T_{C-W} fortement négative), les transitions relaxeurs à la loi de Vogel-Fulcher. Il est en outre toujours impossible d'obtenir des cycles d'hystérèses dans le domaine relaxeur.

Lorsque le taux de substitution est égal à 0,15 ou 0,20, nous obtenons deux échantillons similaires avec la conservation de la transition relaxeur basse température mais également une transition très proche un peu plus haut. Cette transition n'a pas pu être étudiée en profondeur, mais l'obtention d'un côté de signaux pyroélectriques (intenses !) et piézoélectriques d'un autre laisse penser qu'il s'agit d'une transition ferroélectrique. L'absence d'hystérèse de cette transition suggère au moins la suppression du domaine ferroélectrique métastable. Des études de la cinétique, par des mesures diélectriques à différentes rampes thermiques (de $0,5\text{K.min}^{-1}$ à 5K.min^{-1}) ont permis d'observer des phénomènes de thermalisation assez puissants. En outre, nous avons réalisé des mesures en statique dans le « butterfly » du domaine ferroélectrique métastable, et y ont confirmé des cinétiques très lentes.

IV.3 Caractérisations structurales

IV.3.1 Résultats préliminaires

Brièvement développé dans les chapitres II et III, et largement évoqué dans la littérature (Cf. Chap I), le problème du choix de symétrie pour décrire au mieux les diffractogrammes expérimentaux s'est aussi posé pour ces TTB niobates de lanthane ou néodyme substitués au cérium. Des modèles orthorhombiques ont été proposés [20] puis dénoncés [8] et les études sur monocristaux et poudres (par DRX et TEM pour ces dernières) présentées dans les chapitres précédents pointent clairement en faveur d'une symétrie quadratique. D'ailleurs, les degrés de liberté apportés par un modèle orthorhombique ne permettent pas de mieux décrire la structure cristalline de ces matériaux. On peut le voir ci-dessous sur la figure IV.37, où les facteurs d'agréments χ^2 sont similaires dans les deux hypothèses, malgré l'abaissement de symétrie très significatif.

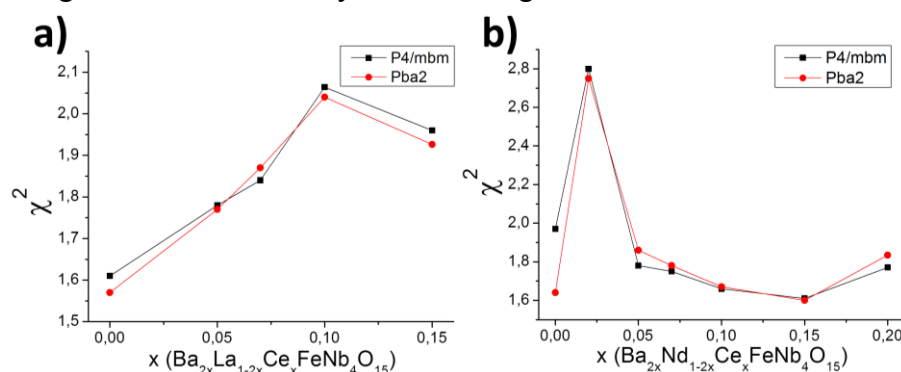


Figure IV.37: Comparaison des facteurs d'agréments χ^2 pour des affinements Rietveld réalisées en symétrie quadratique (P4/mbm noir) et orthorhombique (Pba2 rouge) pour : a) $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ et b) $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$.

Nous confirmons ici les résultats obtenus sur la solution solide Nd_x , à savoir que l'on a bien une structure quadratique, décrite de manière satisfaisante dans le groupe d'espace $P4/\text{mbm}$ centrosymétrique, que nous avons privilégié dans nos affinements (par rapport au groupe $P4\text{bm}$), afin de garder une certaine cohérence avec les résultats des chapitres II et III.

Avant de présenter les caractérisations structurales par DRX sur poudre et leurs exploitations, nous avons également mené une étude XPS dont le but premier était, tout comme les dosages WDS en microsonde, de confirmer ou non la présence du cérium dans la maille, ainsi que son état d'oxydation, normalement +IV selon le schéma de substitution retenu pour ces solutions solides.

IV.3.2 Etude par spectroscopie XPS des solutions solides

La spectroscopie des photoélectrons induits (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, principe en annexe A.3.2), est une technique particulièrement efficace pour déterminer les degrés d'oxydations des atomes dans un matériau, jusqu'à leur configuration électronique. Elle permet aussi d'observer qualitativement le désordre associé à un élément donné. Ici, cette technique a été utilisée pour suivre la dissolution du cérium dans la matrice TTB et l'évolution de son degré d'oxydation avec la substitution. Il a également été possible de mesurer les spectres caractéristiques des autres éléments, et de comparer leur évolution au sein d'une solution solide, et d'une solution solide à l'autre. Pour cela nous avons effectué des mesures XPS sur les séries de céramiques broyées au lanthane et néodyme. Ainsi, et en parallèle de cette étude du cérium, il sera intéressant d'étudier, si possible, la distribution effective du baryum dans deux sites cristallographiques (A et B) normalement imposés par le schéma de substitution, et l'influence sur le reste de la charpente de cette double substitution, notamment en terme de désordre.

Une fois les spectres obtenus il est nécessaire de se baser sur un étalon interne pour pouvoir comparer les données de toutes les compositions, c'est à-dire un élément dont on connaît la position en énergie théorique, et effectuer ce que l'on appelle une hypothèse de recalage en énergie. Pour cela, et en accord avec la bibliographie [21] nous avons choisis d'abord de recalibrer tous les spectres sur les pics de l'oxygène $\text{O}1s$ basse énergie bien connus (aux alentours de 530eV d'énergie de liaison). De cette hypothèse a résulté un recalage coopératif des pics $3d$ et $4d$ du niobium, phénomène déjà observé dans la littérature des TTB niobates [8].

Les spectres XPS de surface pour chaque élément de la solution solide au néodyme, à l'exception du cérium présenté et discuté plus loin, sont comparés pour toutes les compositions dans la figure IV.38. Les résultats sont tout à fait similaires pour les solutions solides au lanthane et néodyme, et nous nous limiterons à la seule présentation des spectres de cette dernière. Les spectres de la solution solide au lanthane sont disponibles en annexe A.3.2.

A noter dans le cas du baryum, que nous avons choisi de présenter le doublet relatif aux électrons $4d$ plutôt que l'usuel singulet $3d$ afin d'éviter toute perturbation (les signaux étant faibles), la couche $3d$ étant plus proche du noyau.

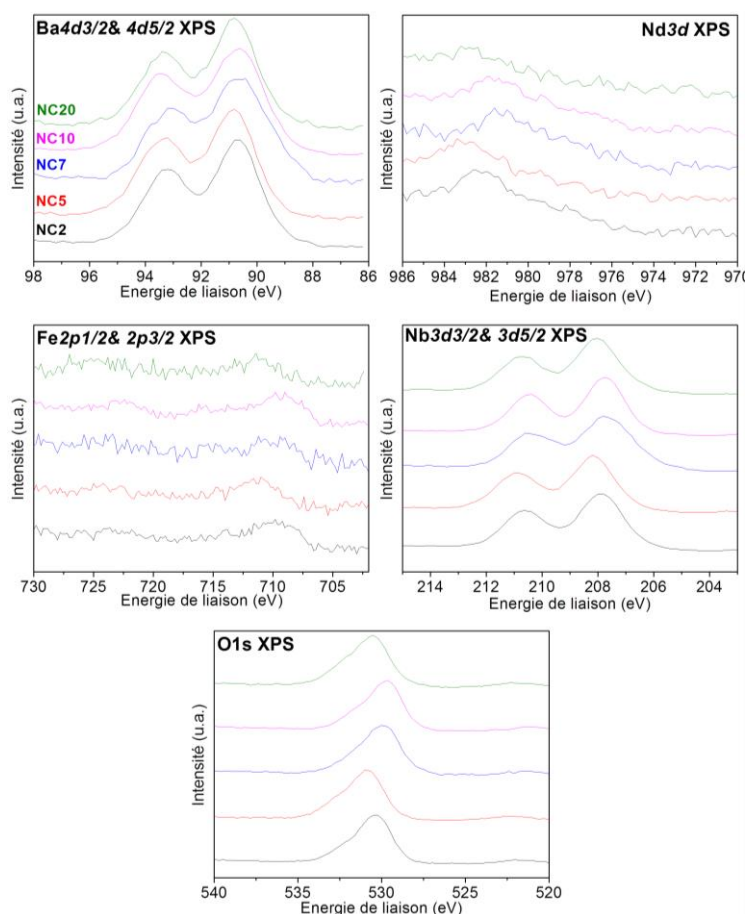


Figure IV.38: Spectres XPS de $Ba4d$, $Nd3d$, $Fe2p$, $Nb3d$ et $O1s$ (à l'exception du cérium) pour la solution solide néodyme/cérium (avec une gamme d'énergie de liaison explorée jusqu'à 1150eV). Les spectres de la solution solide lanthane/cérium sont disponibles en annexe A.3.2.

Au sein de la solution solide, les spectres XPS pour tous les éléments semblent évoluer de la même manière, qui n'est pas monotone. En raison d'un rapport $\frac{\text{Signal}}{\text{Bruit}}$ trop faible, il est impossible d'obtenir un spectre exploitable pour le fer et le néodyme. La substitution augmentant, le pic $O1s$ de l'oxygène semble légèrement s'élargir, ce qui pourrait traduire un désordre croissant.

Le cas du baryum est de loin le plus digne d'intérêt. En effet, on observe un élargissement du pic basse énergie (i.e. $4d_{5/2}$) avec la substitution. Pour confirmer ce résultat, nous avons réalisé une modélisation du spectre et ajusté les rapports entre les différents pics de photoémission, susceptibles de traduire l'existence de différents environnements voire états d'oxydation.

Un exemple d'ajustement pour la couche électronique $4d$ du baryum est présenté dans la figure IV.39, pour le cas du NC7.

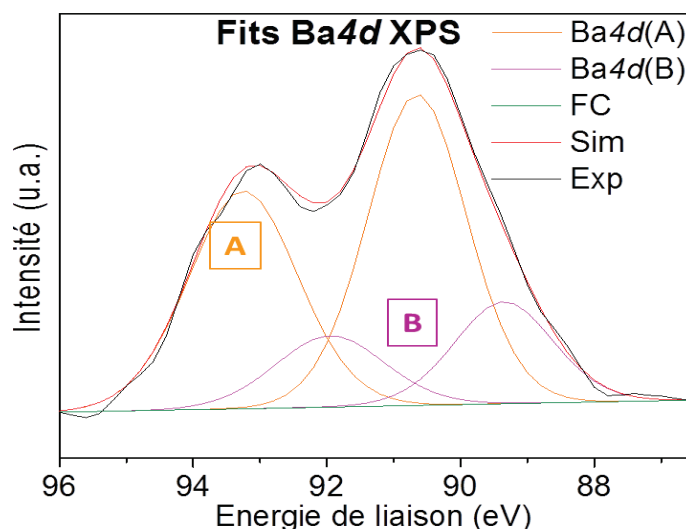


Figure IV.39: Modélisation des spectres théoriques correspondant aux spectres XPS de la couche $4d$ du baryum dans la céramique NC7. Avec B correspondant aux sites carrés, A aux sites pentagonaux, FC le fond continu, Sim les simulations et Exp les diagrammes expérimentaux.

On identifie clairement, par la modélisation, un autre doublet pour le spectre $4d$ (et singulet pour le spectre $3d$ non présenté ici) à légèrement plus basse énergie. Cette observation a été faite pour les deux solutions solides à partir de taux de substitution intermédiaire, i.e. $x \geq 0,07$. Nous n'avons pas pu observer de vraies tendances d'amplification du phénomène pour les plus fort taux de substitution ($x \geq 0,15$).

De récentes études menées [21] sur des céramiques de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN20, SBN30, SBN50 et SBN61) ont conclu à la dissolution exclusive des atomes de baryum dans les sites pentagonaux et une distribution dépendant du taux de substitution des atomes de strontium dans les sites carrés et pentagonaux. Les mesures XPS sur les différentes compositions ont révélé un pic supplémentaire à légèrement plus haute énergie sur le spectre du singulet $3d_{5/2}$ du strontium pour un taux de substitution suffisant, dans leur cas $x \geq 0,30$. Ce pic supplémentaire s'intensifie avec la substitution, et les auteurs l'attribuent à la dissolution progressive du strontium dans les sites pentagonaux de densité électronique plus faible.

On peut analogiquement dans notre cas faire correspondre l'apparition de cette composante à plus basse énergie, nécessaire à l'ajustement des spectres $3d$ et $4d$ du baryum, à la dissolution de celui-ci dans les sites carrés de densité électronique plus forte.

La détection des éléments chimiques par XPS dépend directement de la quantité de ceux-ci dans la formulation du matériau sondé. Ainsi, à la vue de la faible quantité de cérium inséré dans la matrice TTB, il est plutôt logique d'observer des signaux très faibles voir indifférenciables du bruit de fond pour les taux de substitution les plus bas (Figure IV.40).

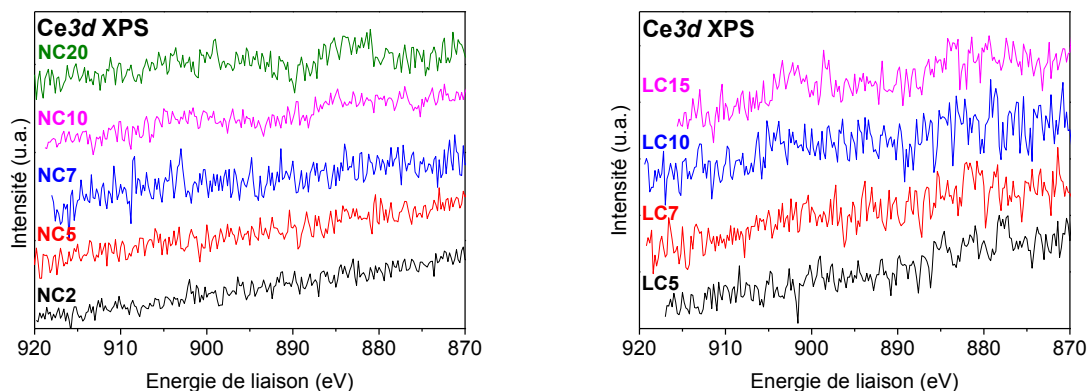


Figure IV.40: Spectres XPS de Ce3d des solutions solides :a) NdCe ;b) LaCe.

Nous avons alors entrepris de nouvelles mesures, seulement sur la solution solide NC, avec un décapage réducteur de la surface de 60s à l'argon. Une telle technique, très efficace pour révéler les pics échantés par le fond continu, présente néanmoins un inconvénient de taille car elle réduit les éléments mesurés, dénaturant par là-même les résultats « bruts ».

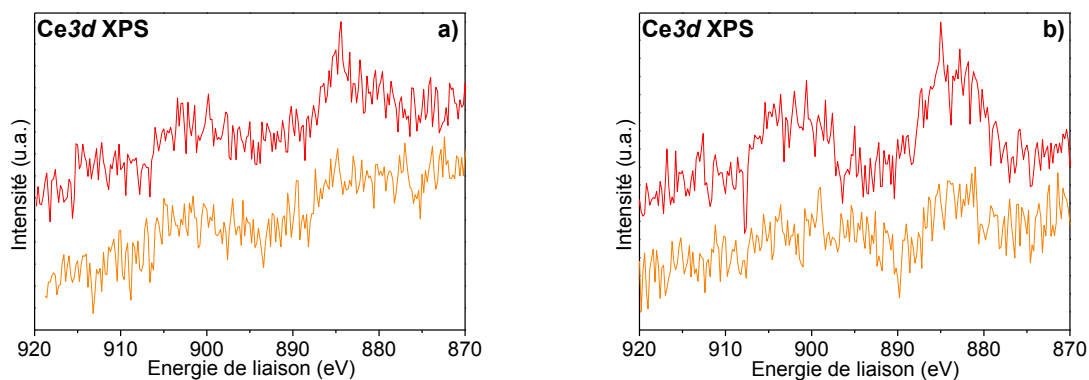


Figure IV.41: Spectres XPS de Ce3d avant (orange) et après (rouge) 60s de décapage réducteur et révélant à l'argon de la solution solide NC pour les compositions :a) $x=0,10$;b) $x=0,20$.

Une analyse de position des pics reste difficile de par la mauvaise qualité du signal. En revanche, il est possible de raisonner sur les rapports d'intensités fournis par les diagrammes théoriques des états d'oxydations III et IV du cérium, fournis en annexe A.3.2. Dans les zones 875-895eV et 895-910eV, les rapports d'intensités des spectres des poudres décapées indiquent clairement la présence du Ce^{III} et de ses deux doublets caractéristiques. Néanmoins, le cérium a pu être réduit lors du décapage, on ne peut donc pas conclure formellement sur son degré d'oxydation au sein de la maille TTB.

La dissolution conjointe du baryum dans la matrice TTB dans les sites A et B que nous n'avions pu observer jusqu'ici seulement de manière indirecte est maintenant confirmée de manière directe grâce au XPS, ce que des études antérieures laissaient espérer [22]. Si nous avons également confirmé la dissolution du cérium dans la maille, aucune conclusion n'a pu être tirée quant au degré d'oxydation du cérium, ce qui était le but premier de l'étude. Néanmoins ces deux résultats prouvent que la répartition cationique associée au schéma de substitution $2\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$, avec l'accommodation de baryum et de cérium en site carré, est respectée. Il est maintenant intéressant d'aborder l'étude structurale par DRX sur poudre, afin d'essayer de confirmer cette conclusion.

IV.3.3 Diffraction des rayons X

Chaque céramique, de chaque composition, a été mesurée en première caractérisation après le frittage, sans traitement thermique, afin que l'histoire thermique de l'échantillon n'influence pas la mesure. Tous les diffractogrammes ont été obtenus à la température ambiante, donc dans un état diélectrique supposé paraélectrique, d'après les observations issues des différentes caractérisations diélectriques. Les conditions d'enregistrement sont décrites dans l'annexe A.4.1 et similaires aux conditions du chapitre III.

IV.3.3.1 Déroutement des affinements

Les affinements ont tous été menés dans le groupe d'espace $P4/mbm$, en considérant toutes les positions atomiques comme pleinement occupées. Cette dernière hypothèse est, comme nous l'avons précédemment indiqué, un peu faussée pour les forts taux de substitutions par la présence de phases parasites. En effet ces phases secondaires traduisent un écart à la stœchiométrie, qui peut s'accompagner de la formation de lacunes cationiques dans la matrice TTB. Les compositions établies par microsonde suggèrent d'ailleurs la présence d'une faible proportion de lacunes en site B.

L'affinement des taux d'occupations des sites cationiques, notamment pour le site B, a été tenté pour toutes les compositions et ne s'est jamais révélé pertinent. Dans les faits, soit cela n'avait aucune influence (comme par exemple pour le baryum en site A ou les sites octaédriques, que l'on trouve systématiquement remplis) soit aucun sens avec une surestimation de la teneur en baryum au détriment du cérium en site B par exemple (Ba^{2+} et Ce^{4+} étant isoélectroniques, le contraste n'est pas suffisant pour justifier cette évolution). En conséquence, tous les sites cationiques sont pleinement occupés avec une distribution Fe/Nb respectant le rapport 1/4 dans les sites octaédriques. Dans le cas des anions, les rayons X étant que relativement peu sensibles aux éléments légers, un unique facteur de déplacement atomique isotrope (B_{ISO}) a été affiné. Les facteurs d'agréments de chaque composition des deux solutions solides sont présentés dans les tableaux IV.7 et IV.8.

Rietveld	x=0*	x=0,05	x=0,07	x=0,10	x=0,15
R _P	9,9	18,3	16,3	17,8	16,9
R _{WP}	11,9	16,4	15,2	16,4	13,7
R _{BRAGG}	6,2	4,84	4,75	5,08	4,15
χ^2	1,61	1,78	1,84	2,06	1,96

Tableau IV.7: Caractéristiques qualitatives de l'affinement Rietveld (sans correction du fond continu) de toutes les compositions Ba_{2+x}La_{1-2x}Ce_xFeNb₄O₁₅ à partir des données de DRX ($\lambda=1,54056$ Å) dans le groupe d'espace P4/mbm à température ambiante

Rietveld	x=0*	x=0,02	x=0,05	x=0,07	x=0,10	x=0,15	x=0,20
R _P	15	22,4	19,4	18,8	18,8	18	18,7
R _{WP}	15,5	17,5	15	14,5	14,7	14,2	15,2
R _{BRAGG}	7,1	6,06	4,51	4,15	4,34	4,26	4,43
χ^2	1,97	2,8	1,78	1,75	1,66	1,61	1,77

Tableau IV.8: Caractéristiques qualitatives de l'affinement Rietveld (sans correction du fond continu) de toutes les compositions Ba_{2+x}Nd_{1-2x}Ce_xFeNb₄O₁₅ à partir des données de DRX ($\lambda=1,54056$ Å) dans le groupe d'espace P4/mbm à température ambiante

Les facteurs d'agréments sont très satisfaisants et permettent d'analyser avec confiance les résultats des affinements. On remarque au premier aperçu qu'il est aussi très dur de tirer une quelconque tendance sur l'évolution de la qualité de ces affinements avec la composition.

IV.3.3.2 Affinements Rietveld à la température ambiante

Des exemples de diagrammes calculés, expérimentaux et différences obtenus pour une composition de chaque solution solide sont présentés dans la figure IV.42 ci-dessous.

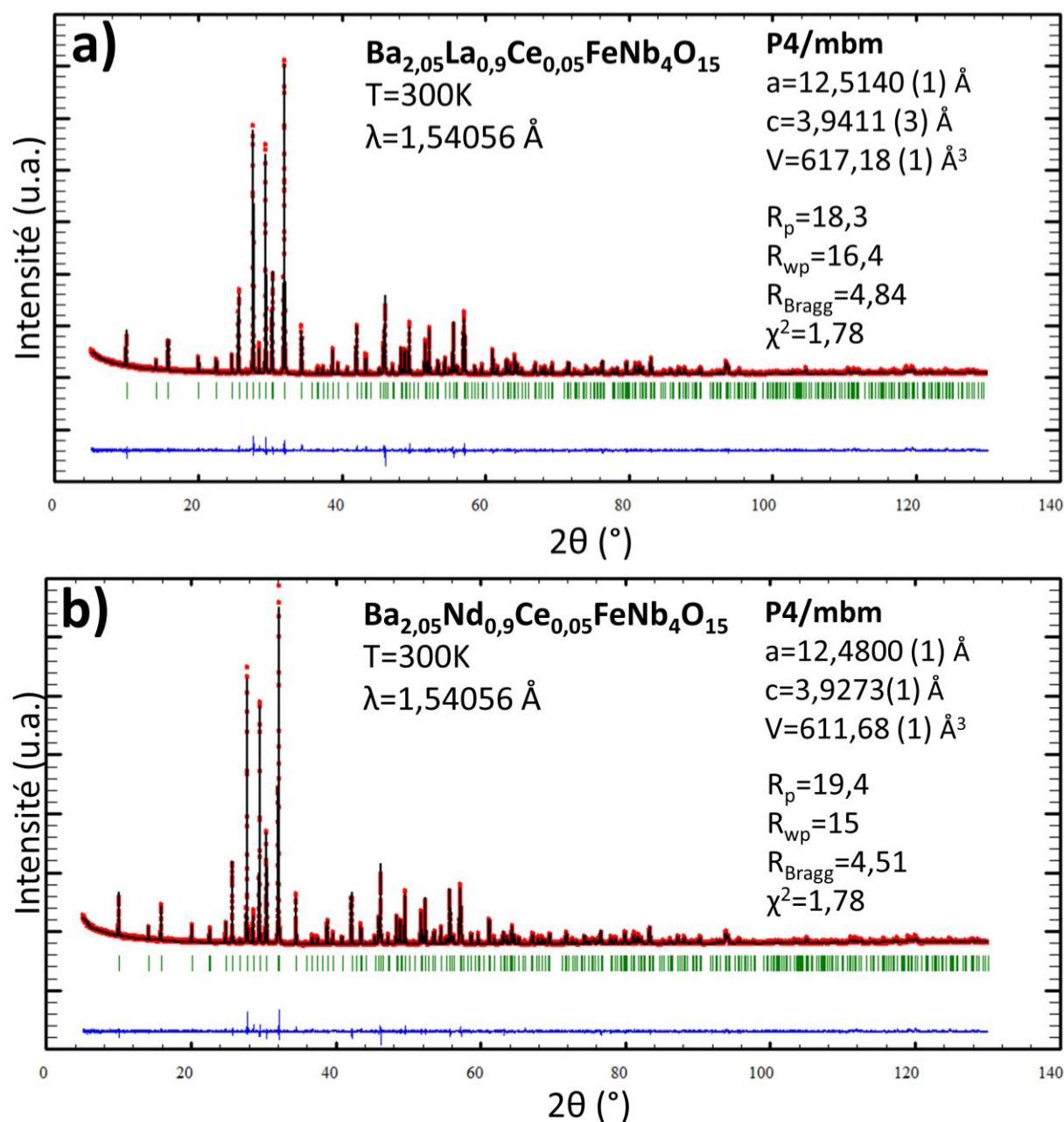


Figure IV.42: Tracés issus des affinements Rietveld pour les composés LC5 $\text{Ba}_{2,05}\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,05}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ et NC5 $\text{Ba}_{2,05}\text{Nd}_{0,9}\text{Ce}_{0,05}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$. Diffraction des rayons X sur poudre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). En rouge le diagramme expérimental, en noir le diagramme calculé et en bleu le diagramme différence.

La totalité des pics de diffraction est indexée, et on considère que leur intensité et leur forme sont reproduites de manière satisfaisante à l'issue de l'affinement.

On s'intéresse pour commencer à l'évolution en composition des positions atomiques, pour les deux solutions solides. Sont présentées ci-dessous (Tableau IV.9 et IV.10) ces mêmes positions atomiques pour deux compositions par solution solide.

	Ba _{2,05} La _{0,90} Ce _{0,05} FeNb ₄ O ₁₅ (x=0,05)				Ba _{2,15} La _{0,70} Ce _{0,15} FeNb ₄ O ₁₅ (x=0,15)			
Atom.	Wyck.	x	y	z	Wyck.	x	y	z
Ba(1)	8j	0,3394(1)	0,1803(1)	0,5	8j	0,3391(1)	0,1803(1)	0,5
La/Ba/Ce(2)	2b	0	0	0,5	2b	0	0	0,5
Nb/Fe(1)	2d	0,5	0	0	2d	0,5	0	0
Nb/Fe(2)	8i	0,0749(1)	0,2146(1)	0	8i	0,0746(1)	0,2147(1)	0
O(1)	2c	0,5	0	0,5	2c	0,5	0	0,5
O(2)	4g	0,2175(4)	0,2824(4)	0	4g	0,2163(4)	0,2838(4)	0
O(3)	16l	0,1361(5)	0,0638(6)	0,0519(34)	16l	0,1369(4)	0,0640(5)	0,0556(29)
O(4)	8i	0,3436(5)	0,0062(4)	0	8i	0,3434(4)	0,0056(4)	0
O(5)	8j	0,0746(6)	0,2006(5)	0,5	8j	0,0733(5)	0,2024(4)	0,5

Tableau IV.9: Coordonnées atomiques de Ba_{2,05}La_{0,90}Ce_{0,05}FeNb₄O₁₅ (x=0,05) et Ba_{2,15}La_{0,70}Ce_{0,15}FeNb₄O₁₅ (x=0,15) déterminées par DRX dans le groupe d'espace P4/mbm à l'ambiante LaCe.

	Ba _{2,05} Nd _{0,90} Ce _{0,05} FeNb ₄ O ₁₅ (x=0,05)				Ba _{2,10} Nd _{0,80} Ce _{0,10} FeNb ₄ O ₁₅ (x=0,10)			
Atom,	Wyck,	x	y	z	Wyck,	x	y	z
Ba(1)	8j	0,3386(2)	0,1798(2)	0,5	8j	0,3384(2)	0,1796(2)	0,5
Nd/Ba/Ce(2)	2b	0	0	0,5	2b	0	0	0,5
Nb/Fe(1)	2d	0,5	0	0	2d	0,5	0	0
Nb/Fe(2)	8i	0,0741(1)	0,2134(1)	0	8i	0,0741(8)	0,2137(7)	0
O(1)	2c	0,5	0	0,5	2c	0,5	0	0,5
O(2)	4g	0,2177(5)	0,2823(5)	0	4g	0,2175(4)	0,2825(4)	0
O(3)	16l	0,1358(5)	0,0626(6)	0,0509(38)	16l	0,1356(5)	0,0639(6)	0,0594(32)
O(4)	8i	0,3446(5)	0,0046(4)	0	8i	0,3443(5)	0,0047(4)	0
O(5)	8j	0,0738(6)	0,1987(5)	0,5	8j	0,0726(5)	0,1998(4)	0,5

Tableau IV.10: Coordonnées atomiques de Ba_{2,05}Nd_{0,90}Ce_{0,05}FeNb₄O₁₅ (NC5) et Ba_{2,10}Nd_{0,80}Ce_{0,10}FeNb₄O₁₅ (NC10) déterminées par DRX dans le groupe d'espace P4/mbm à l'ambiante NdCe.

Au préalable de ces résultats « bruts » il convient de discuter de la méthode d'affinement, car beaucoup de combinaisons ont été testées. Le premier test consiste à tenter de placer le cérium en site de section triangulaire C.

On sait d'après la bibliographie sur les systèmes TTB que ces canaux sont connus pour être la majorité du temps vides ou alors partiellement rempli par un atome de petite taille et charge, typiquement le lithium Li^+ dans $\text{Pb}_{1,85}\text{K}_{1,15}\text{Li}_{0,15}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ou $\text{Ba}_{2,14}\text{Li}_{0,71}\text{Nb}_{5(1-\gamma)}\text{Ta}_{5\gamma}\text{O}_{15}$ ($0 < \gamma < 1$) [23, 24, 25], même s'il a déjà été observé du Pr^{3+} dans du BANANA dopé Pr^{3+} [26]. C'est sans surprise donc que cet essai fut toujours un échec, déstabilisant considérablement l'affinement. Le deuxième test fut de permettre au lanthane, néodyme et cérium de s'insérer dans les canaux de sections pentagonales A. L'affinement a toujours favorisé une occupation totale de ces canaux par le baryum dans ces cas-là.

En revanche, le choix de forcer la cohabitation de trois cations, Ba^{2+} , Ce^{4+} et Ln^{3+} dans les canaux de sections carrés B a toujours très bien fonctionné. Il n'est pas possible, cependant, d'affiner les taux d'occupation de chacun de ces éléments, même en introduisant des contraintes sur leur évolution. Une autre interrogation lors de ces affinements concerne la distribution statistique, ou non, des ions Fe^{3+} et Nb^{5+} au sein des deux types de sites octaédriques 2d et 8i. Ici aussi, on a certes une bonne stabilité de l'affinement mais on ne détecte aucune évolution dans la répartition fer/niobium, qui reste statistique. Il sera donc souhaitable de collecter une série de mesures de diffusion neutronique au LLB pour permettre d'établir une meilleure description de l'occupation des sites octaédriques et B, voire du réseau anionique. Une représentation de la structure cristalline pour le composé $\text{Ba}_{2,05}\text{Nd}_{0,90}\text{Ce}_{0,05}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ est donnée dans la figure IV.43.

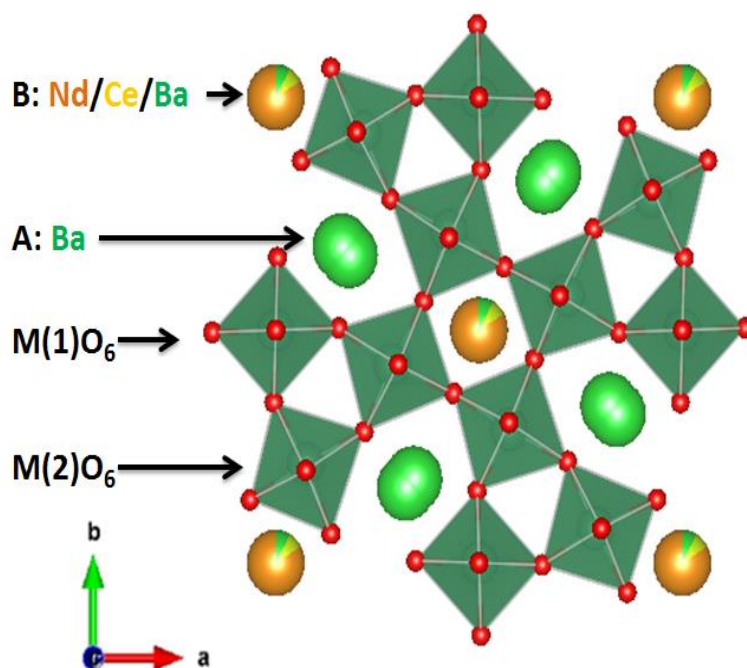


Figure IV.43: Représentation de la structure cristallographique dans le plan (ab) pour le composé $\text{Ba}_{2,05}\text{Nd}_{0,90}\text{Ce}_{0,05}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$.

Analysons maintenant l'évolution des positions atomiques avec la substitution (Figure IV.44).

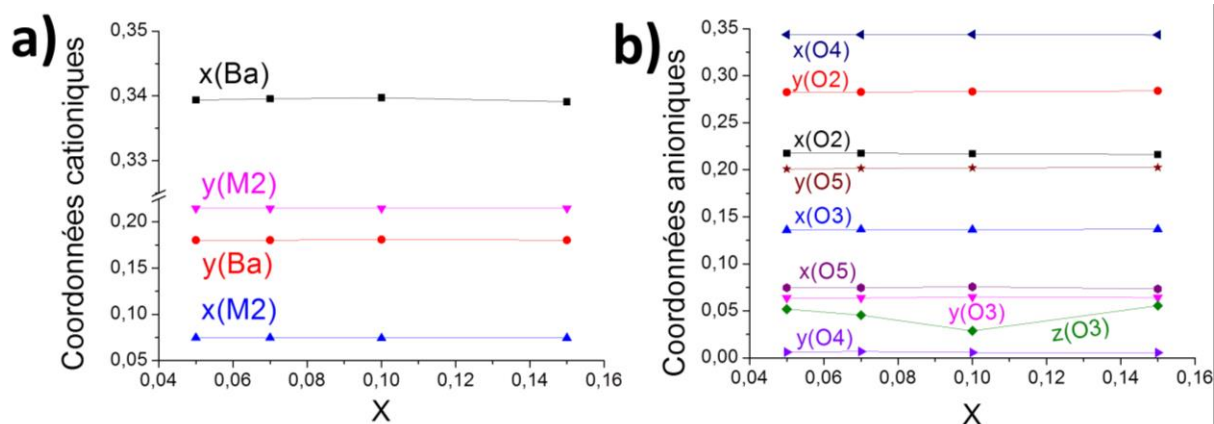


Figure IV.44: Positions cationiques (a) et anioniques (b) en fonction de la composition pour les composés $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$.

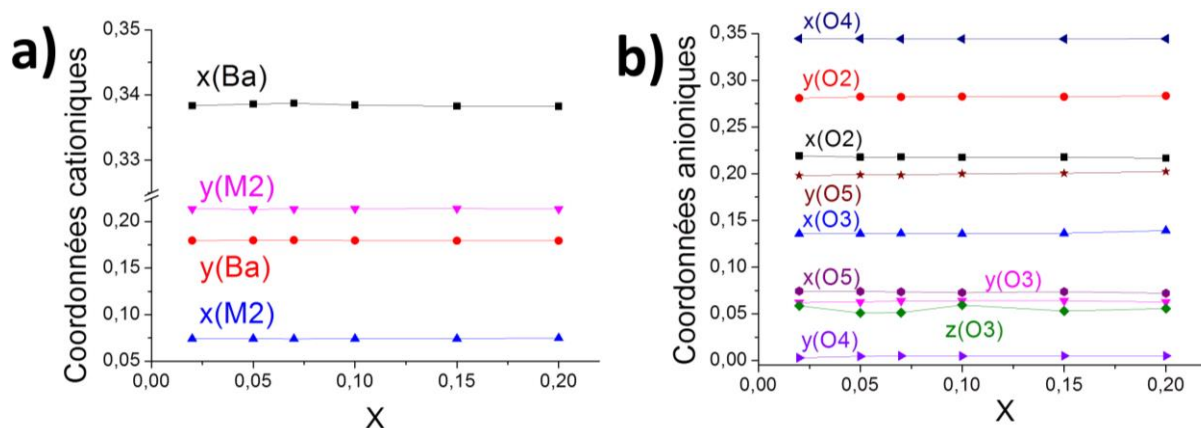


Figure IV.45: Positions cationiques (a) et anioniques (b) en fonction de la composition pour les composés $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$.

Si les coordonnées semblent peu affectées par la substitution, et restent même comparables d'une solution solide à l'autre, on remarque quand même l'évolution particulière de la coordonnée $z(\text{O}3)$. C'est un point à rapprocher de la sortie de l'oxygène $\text{O}(3)$ de son site $8i(x, y, 0)$ pour se loger dans le site de multiplicité générale $16l(x, y, z)$, qui engendre une amélioration significative de la qualité d'affinement. Dans ce cas-là l'oxygène a la possibilité de quitter sa position d'équilibre en se déplaçant le long de l'axe c . C'est également, dans le cas de la solution solide LaCe , une nouvelle singularisation de l'échantillon LC10 (Cf. paramètres de maille). Un autre ajustement usuellement appliqué lors des études structurales de TTB niobates $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ [7] est la décorrélation de la position de baryum, depuis le site $4g(x, 1/2-x, 1/2)$ en $8j(x, y, 1/2)$. Les décorrélations de la coordonnée z de l'oxygène $\text{O}3$ et du couple (x, y) du baryum contribuent respectivement à des améliorations du χ^2 de l'ordre de 3% et de 4-4,5% en moyenne pour toutes les compositions.

L'affinement des facteurs de déplacements atomiques (Isotropes, B_{ISO}) va nous permettre d'étudier un peu plus finement la réponse de la charpente TTB à la substitution des ions Ln^{3+} par le couple baryum/cérium.

- Facteurs de déplacement atomiques isotropes

De manière similaire à la technique d'affinement décrite dans le chapitre III, on rappellera qu'il y a deux moyens d'estimer quantitativement un déplacement atomique : par l'analyse des coordonnées atomiques et leurs dérivés (comme les distances, angles...) ou celle des facteurs de déplacements atomiques, ici isotropes. Les valeurs de ces facteurs pour les deux solutions solides sont présentées dans les tableaux suivants IV.11 et IV.12.

$B_{\text{ISO}} (\text{\AA}^2)$	x=0,05	x=0,07	x=0,10	x=0,15
Ba(1)	1,714 (34)	2,155 (33)	1,885 (32)	1,982 (32)
La/Ba/Ce(2)	1,504 (29)	1,975 (28)	2,052 (29)	1,753 (27)
Nb/Fe(1)	1,676 (41)	1,984 (40)	1,820 (40)	1,944 (39)
Nb/Fe(2)	1,216 (21)	1,680 (21)	1,444 (20)	1,378 (20)
O	3,384 (91)	4,050 (87)	3,812 (89)	3,812 (84)

Tableau IV.11: Facteurs de déplacement atomique isotrope pour toutes les compositions $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$. Les valeurs sont à diviser par 1000.

$B_{\text{ISO}} (\text{\AA}^2)$	x=0,02	x=0,05	x=0,07	x=0,10	x=0,15	x=0,20
Ba(1)	1,901 (39)	1,606 (34)	1,756 (32)	1,613 (33)	1,705 (32)	1,901 (39)
Nd/Ba/Ce(2)	2,204 (35)	1,940 (31)	2,263 (30)	1,973 (30)	2,005 (29)	1,791 (32)
Nb/Fe(1)	1,561 (46)	1,442 (41)	1,592 (40)	1,404 (40)	1,414 (38)	1,393 (44)
Nb/Fe(2)	1,387 (25)	1,194 (22)	1,357 (21)	1,163 (22)	1,187 (20)	1,092 (23)
O	5,573 (122)	4,647 (101)	4,619 (94)	4,390 (96)	4,368 (92)	4,362 (104)

Tableau IV.12: Facteurs de déplacement atomique isotrope pour toutes les compositions $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$. Les valeurs sont à diviser par 1000.

L'agitation du réseau cationique ne semble pas présenter de variation cohérente avec la substitution. C'est aussi le cas du réseau anionique qui semble cependant sensiblement moins perturbé dans la solution solide LaCe, par rapport à NdCe. L' affinement des paramètres de déplacements atomiques isotropes décorrélés pour les oxygènes n'a pu être réalisé pour toutes les compositions, et les résultats correspondant ne seront pas présentés. Néanmoins le cas de NC5 peut faire figure d'exemple (Tableau IV.13).

Biso (\AA^2)	Corrélé	Décorrélé
A (Ba)	1,606 (34)	1,611(38)
B (Nd, Ce, Ba)	1,940 (31)	1,414(33)
M(1)	1,442 (41)	2,102(66)
M(2)	1,194 (22)	1,206(32)
O(1)	4,647 (101)	3,815(361)
O(2)	4,647 (101)	0,849(204)
O(3)	4,647 (101)	3,935(319)
O(4)	4,647 (101)	2,871(174)
O(5)	4,647 (101)	5,064(190)

Tableau IV.13: Comparaison entre l'étape n (B_{ISO} (O) corrélés) et $n+1$ (B_{ISO} (O) décorrélés) de la décorrélation des B_{ISO} des oxygènes de la composition NC5. *Les valeurs sont à diviser par 1000.*

On peut voir les liens entre les perturbations du réseau anionique et le réseau cationique, avec la diminution du B_{ISO} sur le site B (défini par O(3) et O(5) et son augmentation sur le site M(1) (défini par O(1) et O(4)). Ces valeurs de B_{ISO} des oxygènes, après décorrélation, sont cohérentes avec la littérature et l'étude précédente [8, 9], notamment les TTB niobo-tantalates avec un déplacement important pour O(1), O(3) et O(5) (>3). Ces valeurs élevées obtenues pour O(1), O(3) et O(5) suggèrent qu'ils sont associés à une perturbation structurale spécifique, indescrivable dans la structure moyenne, et qui est très certainement, d'après ce que nous avons vu dans les chapitres précédents, une modulation incommensurable bidimensionnelle (*Cf.* Chapitre III). Les oxygènes apicaux O(1) et O(5), connectant les octaèdres selon l'axe c , ainsi que le baryum (dont la position (x,y) a aussi été décorrélée) semblent être les plus affectés par cette perturbation.

Malgré une description de la vibration du réseau anionique en accord avec les études précédentes par diffusion neutronique et DRX sur monocristaux et poudres, le choix systématique de corrélérer les déplacements atomiques des oxygènes a néanmoins été effectué pour permettre la comparaison ultérieure des paramètres structuraux. De plus, l'instabilité des affinements lorsque l'on décorrèle ces déplacements atomiques, notamment pour les plus hauts taux de substitution, nous a confortés dans notre choix.

A ce niveau de l'étude structurale, il est désormais envisageable d'essayer de relier la structure cristalline, dans l'état paraélectrique ici (300K), aux différences de comportement diélectrique. Pour cela, nous allons analyser les distances interatomiques et des caractéristiques structurales secondaires comme les volumes polyédriques ou les taux de distortion de polyèdres.

- Distances, volumes et distorsions des polyèdres

Les deux tableaux IV.14 et IV.5 ci-dessous recueillent les principales distances cations-anions issues des affinements Rietveld pour toutes les compositions des deux solutions solides étudiées.

	0,05	0,07	0,1	0,15
B-O(3) 1/2	2,580(9)	2,602(12)	2,648(17)	2,578(9)
B-O(3) 2/2	2,876(10)	2,858(12)	2,813(18)	2,897(10)
B-O(5)	2,678(7)	2,689(5)	2,696(5)	2,694(5)
<B-O>	2,718	2,722	2,724	2,729
M(1)-O(1) x2	1,971(2)	1,971(2)	1,971(2)	1,973(2)
M(1)-O(4) x4	1,957(6)	1,960(5)	1,955(6)	1,961(5)
<M(1)-O>	1,962	1,964	1,960	1,965
M(2)-O(2)	1,976(6)	1,978(5)	1,979(5)	1,972(5)
M(2)-O(3) 1/2	2,048(7)	2,049(6)	2,032(6)	2,053(6)
M(2)-O(3) 2/2	2,005(7)	1,995(6)	2,000(6)	2,002(6)
M(2)-O(4)	1,907(5)	1,909(5)	1,902(5)	1,898(5)
M(2)-O(5) x2	1,978(6)	1,978(4)	1,977(4)	1,979(4)
<M(2)-O>	1,993	1,991	1,987	1,992
B-M(2)	3,461(1)	3,460(1)	3,458(1)	3,462(1)
M(1)-M(2)	3,692(1)	3,693(1)	3,689(1)	3,691(1)

Tableau IV.14: Principales distances de liaison cation-oxygène dans la solution solide LaCe pour toutes les compositions. Données extraites d'acquisition DRX monochromatique ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) sur poudre tamisée (50 microns) et affinées dans le groupe d'espace P4/mbm.

B signifie l'atome en site B, *i.e.* La/Ce/Ba.

	x=0,02	x=0,05	x=0,07	x=0,1	x=0,15	x=0,2
B-0(3) 1/2	2,541(12)	2,567(12)	2,575(12)	2,550(9)	2,575(9)	2,586(12)
B-0(3) 2/2	2,876(13)	2,857(13)	2,864(13)	2,885(10)	2,876(10)	2,902(13)
B-0(5)	2,639(6)	2,645(6)	2,640(5)	2,654(5)	2,667(5)	2,683(6)
<B-O>	2,695	2,699	2,704	2,705	2,714	2,732
M(1)-0(1) x2	1,962(2)	1,964(2)	1,964(2)	1,965(2)	1,967(2)	1,968(2)
M(1)-0(4) x4	1,939(6)	1,940(6)	1,944(5)	1,945(6)	1,946(5)	1,945(6)
<M(1)-O>	1,947	1,948	1,951	1,952	1,953	1,953
M(2)-0(2)	1,995(6)	1,988(6)	1,988(5)	1,986(5)	1,987(5)	1,977(6)
M(2)-0(3) 1/2	2,054(9)	2,043(8)	2,036(7)	2,034(7)	2,037(7)	2,061(8)
M(2)-0(3) 2/2	1,971(8)	1,972(7)	1,984(7)	1,994(7)	1,991(7)	1,965(7)
M(2)-0(4)	1,897(6)	1,909(5)	1,905(5)	1,905(5)	1,904(5)	1,914(5)
M(2)-0(5) x2	1,972(6)	1,972(6)	1,974(5)	1,973(5)	1,974(4)	1,973 (5)
<M(2)-O>	1,986	1,984	1,985	1,987	1,987	1,986
B-M(2)	3,436(1)	3,436(1)	3,439(1)	3,441(1)	3,444(1)	3,444(1)
M(1)-M(2)	3,692(1)	3,694(1)	3,692(1)	3,693(1)	3,691(1)	3,700(1)

Tableau IV.15: Principales distances de liaison cation-oxygène dans la solution solide NdCe pour toutes les compositions. Données extraites d'acquisition DRX monochromatique ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) sur poudre tamisée (50 microns) et affinées dans le groupe d'espace P4/mbm.

B signifie l'atome en site B, *i.e.* La/Ce/Ba.

Les distances moyennes dans les polyèdres BO_{12} augmentent significativement avec la substitution, ce qui est cohérent, après les considérations cristallographiques et les mesures XPS, avec l'accommodation effective des ions Ba^{2+} et $\text{Ce}^{3/4+}$ au sein des sites B. La distance moyenne M-O dans les octaèdres M(2) est remarquablement stable, et ne varie que très peu pour le site M(1), et ce, dans les deux solutions solides (à l'exception du composé LC10, qui s'est singularisé dans toutes les caractérisations). De plus, une comparaison intercompositions des distances moyennes dans les octaèdres est intéressante : en effet, dans le cas des octaèdres M(2), les distances sont similaires, alors que dans le cas des octaèdres M(1) les distances, et particulièrement la distance M(1)-O(4), sont plus faibles dans la solution solide NdCe. Difficile néanmoins de relier ces observations au comportement diélectrique de ces matériaux.

En revanche, revenons sur les polyèdres BO_{12} . En effet, nous avons déjà vu dans les chapitres précédents (I, II et III), ainsi que lors des études diélectriques et cristallographiques de ce chapitre, que le rayon moyen en site B influence les propriétés diélectriques. Afin d'en observer plus précisément les effets, nous avons tracé les distances cations-oxygènes au sein des polyèdres BO_{12} (Figure IV.46).

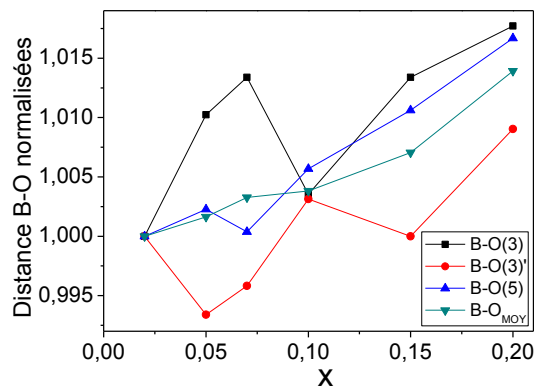


Figure IV.46: Distances de liaisons normalisées cations-oxygènes dans les polyèdres BO_{12} .

L'échantillon NC10 se singularise à nouveau à sein de l'évolution antagoniste des distances B-O(3) et B-O(3)', comme c'était le cas pour les mesures diélectriques où cette composition se situe au voisinage de l'extinction de la ferroélectricité métastable. Cependant, seule une étude en température permettrait de formaliser une éventuelle corrélation avec la ferroélectricité. On peut enfin noter l'évolution quasi-monotone de la distance B-O(5).

Comme décrit dans le chapitre précédent, un calcul du volume des octaèdres M(1) et M(2) ainsi que des polyèdres BO_{12} a été réalisé. L'idée est d'extraire une tendance claire d'évolution avec la composition (Figure IV.47) par la création des rapports $V(\text{B})/V(\text{M}(1))$ et $V(\text{B})/V(\text{M}(2))$ et leur variation avec la composition.

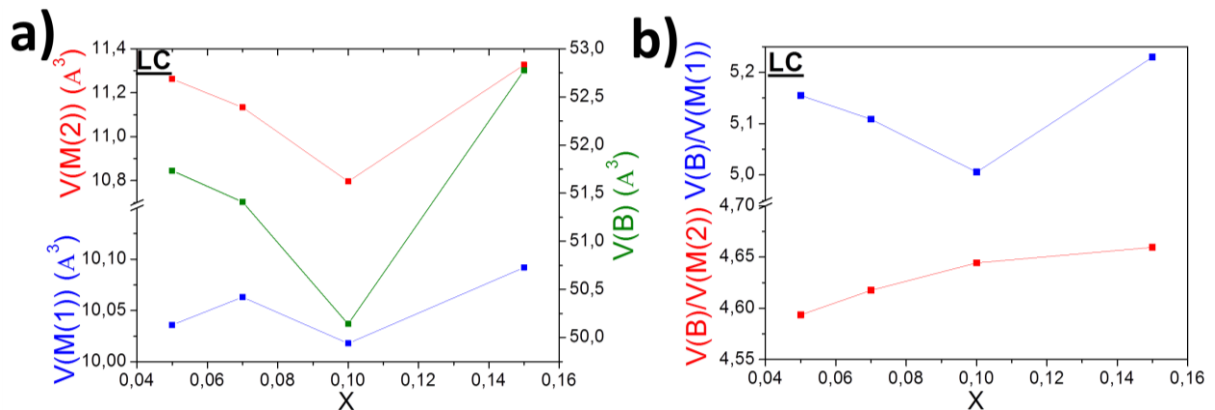


Figure IV.47: a) Volume des octaèdres $\text{M}(1)\text{O}_6$, $\text{M}(2)\text{O}_6$ et polyèdres B en fonction de la composition x b) Rapports $V(\text{B})/V(\text{M}(1))$ et $V(\text{B})/V(\text{M}(2))$ en fonction de la composition x de la solution solide LaCe.

Si l'on exclue les valeurs liées à LC10, l'évolution des volumes des octaèdres dans la solution solide LaCe est très limitée, surtout pour le site M(1) pour lequel l'amplitude de la variation est environ 6 fois plus petite que celle du site M(2). Le volume du site B lui varie significativement avec la substitution, mais ne s'accroît que pour l'échantillon LC15, au contraire de ce qui est suggéré par l'évolution des distances moyennes. Finalement, l'évolution du rapport des volumes polyédriques pour le site B et le site M(2) indique une forte corrélation entre ces deux sites. Cela suggère que l'accommodation des différents atomes dissous en site B repose à la fois sur des rotations des octaèdres M(2) qui le définissent, et sur des déformations de ces octaèdres.

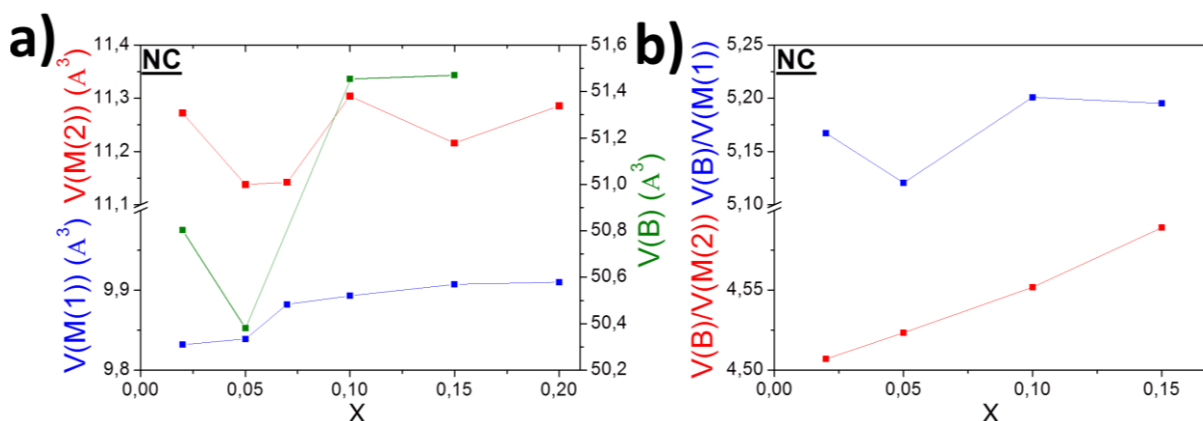


Figure IV.48: a) Volume des octaèdres $M(1)O_6$, $M(2)O_6$ et polyèdres B en fonction de la composition x b) Rapports $V(B)/V(M(1))$ et $V(B)/V(M(2))$ en fonction de la composition x .

Cette corrélation est confirmée au sein de la solution solide NdCe, malgré des variations de volume significativement plus faibles pour tous les polyèdres.

Il est difficile de corréler ces observations aux propriétés physiques et à leur évolution dans les deux solutions solides, en l'absence de données résolues en température. Néanmoins certains des paramètres examinés dans cette étude (distances B-O(3), rapport des volumes B/M(2)...) se révéleront probablement pertinents pour l'établissement de relation structure propriétés dans de futures études.

L'analyse des indices de distorsion confirme les tendances extraites de l'examen des volumes pour les deux solutions solides (Figure IV.49).

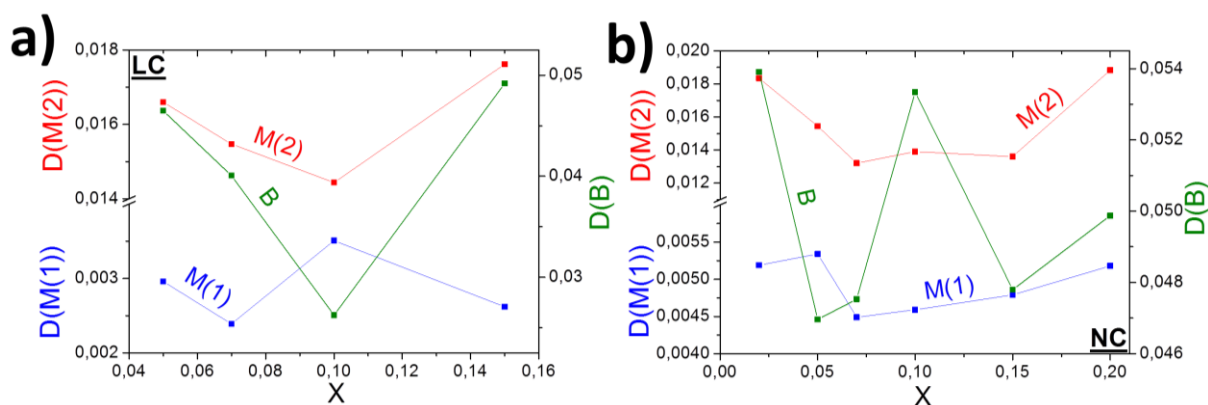


Figure IV.49: Indices de distorsion en fonction du taux de substitution des composés a) $Ba_{2+x}La_{1-2x}CeFeNb_4O_{15}$ (LC) b) $Ba_{2+x}Nd_{1-2x}CeFeNb_4O_{15}$ (NC).

Ainsi la distorsion de l'octaèdre M(1) est (logiquement) très inférieure à celle de l'octaèdre M(2). On remarque cependant qu'en passant du système LaCe au système NdCe, la distorsion de l'octaèdre M(2) reste similaire, tandis que celle de l'octaèdre M(1) augmente (mais varie peu). La distorsion du site B présente une grande variation dans le système LaCe, tandis qu'elle reste importante et varie peu dans la solution solide NdCe. On peut attribuer cette dernière observation à la plus petite taille de l'ion Nd^{3+} qui impose une déformation du site B, quel que soit le taux de substitution. Dans les deux solutions solides, les distorsions du site B et du site M(2) sont manifestement corrélées, ce qui confirme que des déformations de l'octaèdre M(2) sont mises en jeu pour accommoder les espèces insérées en site B.

Intéressons-nous maintenant à un dernier aspect de l'analyse structurale issue des données de la DRX sur poudre, les valences électrostatiques.

- Valence électrostatique

Les calculs de valence électrostatique ont été réalisés comme précédemment décrit dans les chapitre II et III, et sont présentées pour chaque solution solide LaCe puis NdCe (Tableaux IV.16 et IV.17).

	x=0,05	x=0,07	x=0,1	x=0,15
v (Ba)	2,01	2,02	2,00	1,97
v (La/Ba/Ce ^{IV})	2,93	2,85	2,76	2,84
v_{THEORIQUE} (La/Ba/Ce^{III})	2,95	2,93	2,90	2,85
v (M(1))	4,82	4,79	4,84	4,78
v (M(2))	4,59	4,60	4,64	4,62
v (O(1))	1,84	1,85	1,84	1,83
v (O(2))	2,05	2,03	2,03	2,04
v (O(3))	1,94	1,95	1,95	1,93
v (O(4))	2,19	2,18	2,20	2,19
v (O(5))	1,87	1,87	1,87	1,86

Tableau IV.16: Calcul de valence électrostatique de la solution solide Ba_{2+x}La_{1-2x}Ce_xFeNb₄O₁₅ à température ambiante, issus des affinements Rietveld DRX. *Les valeurs théoriques dans une hypothèse d'une dissolution totale de cérium III uniquement dans le site B sont en gras. La valeur théorique de la valence avec une distribution statistique Nb/Fe 4/1 des sites octaédriques est 4,6. La valence théorique du site carré B dans le cas d'un cérium IV complètement intégré à la maille est de 3.*

	x=0,02	x=0,05	x=0,07	x=0,1	x=0,15	x=0,2
v (Ba)	2,01	2,01	2,03	2,00	2,01	1,99
v (Nd/Ba/Ce ^{IV})	2,77	2,72	2,71	2,74	2,67	2,59
v_{THEORIQUE} (Nd/Ba/Ce^{III})	2,98	2,95	2,93	2,90	2,85	2,80
v (M(1))	5,02	5,00	4,97	4,95	4,94	4,94
v (M(2))	4,66	4,66	4,65	4,64	4,64	4,65
v (O(1))	1,89	1,88	1,88	1,87	1,87	1,86
v (O(2))	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	2,04
v (O(3))	1,97	1,97	1,96	1,96	1,94	1,95
v (O(4))	2,23	2,20	2,21	2,21	2,21	2,18
v (O(5))	1,90	1,89	1,89	1,88	1,87	1,86

Tableau IV.17: valence électrostatique de la solution solide Ba_{2+x}Nd_{1-2x}Ce_xFeNb₄O₁₅ à température ambiante, issus des affinements Rietveld DRX. *Les valeurs théoriques dans une hypothèse d'une dissolution totale de cérium III uniquement dans le site B sont en gras. La valeur théorique de la valence avec une distribution statistique Nb/Fe 4/1 des sites octaédriques est 4,6. La valence théorique du site carré B dans le cas d'un cérium IV complètement intégré à la maille est de 3.*

Pour une position donnée, les valences des oxygènes sont similaires d'une solution solide à l'autre et entre les différentes compositions. C'est une observation remarquable qui suggère que le modèle structural que nous avons affiné décrit très bien la structure moyenne dans ces solutions solides (sans quoi ces paramètres ne montreraient pas une telle stabilité). De même, la valence dans le site A confirme un peu plus l'occupation totale de ce site par le baryum. Les octaèdres M(2) ont la même valence dans les deux solutions solides, quand la valence des sites M(1) est bien supérieure dans le composé NdCe. Serait-ce un indice d'une implication de ces octaèdres dans le mécanisme de ferroélectricité ?

Le cas le plus intéressant concerne la valence des sites B. En effet la solution solide LaCe semble plutôt intégrer du cérium III dans les sites carrés, car dans cette hypothèse les valences calculées sont plus proches de la valence théorique (3) attendue pour ce site. Comme souvent, l'échantillon LC10 se singularise, mais cette fois cette singularité tend à confirmer l'accommodation du cérium trivalent plutôt que tétravalent. Cette hypothèse est également soutenue par les valences calculées dans le cas de la solution solide NdCe, bien que des écarts plus significatifs que dans le cas de la solution solide LaCe soient observés, et ce, pour tous taux de substitution. Il est possible que ces écarts soient dus à la présence de lacunes en site B, hypothèse initialement suggérée par les résultats des analyses microsondes.

Si cet écart de valence avec la théorie est important, et peut-être reliée à des lacunes dont ne pouvons discuter en profondeur du fait d'un manque d'éléments expérimentaux, il est intéressant de s'intéresser tout de même à l'évolution de la valence avec le taux de substitution. On remarque tout d'abord que seule la valence des sites carrés varie sensiblement avec la substitution (celles de O(3) et O(5) doivent varier un peu, mais en coordinence [12], cela "dilue" cette variation). Cette observation place une fois de plus le site carré, et la substitution $\text{Ln} \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{Ce}$, à la base de tous les raisonnements liant la structure aux propriétés physiques et notamment diélectriques de la solution solide, sans trop s'inquiéter des écarts à la stœchiométrie, et confirme la cohérence de notre étude.

IV.3.4 Conclusions des études structurales

Les analyses XPS initiales nous ont donné une première preuve expérimentale « directe » de la dissolution du baryum dans les sites carrés. Elles n'ont en revanche pas permis de conclure sur l'état d'oxydation du cérium.

Une fois de plus le modèle structurale quadratique en P4/mbm s'est avéré le meilleur. Le réseau anionique est très agité, et lors de la décorrélation de leurs déplacements atomiques nous avons pu confirmer l'agitation préférentielle des oxygènes O(1), O(3) et O(5), comme lors des études précédentes (Cf. Chap. II et III, [8, 9]). Même si nous ne possédons aucune preuve expérimentale à ce jour sur ces systèmes LnCe, cela semble confirmer un peu plus leur implication dans une dynamique de réseau propre à tous ces systèmes, surement la modulation et ce, quelle que soit la solution solide TTB et sa composition. De plus, malgré la double substitution, que l'on pourrait penser instigatrice de désordre, il apparaît que les sites carrés B des solutions solides au cérium n'en sont pas plus agités.

L'analyse des distances de liaisons montre que seule la distance moyenne B-O évolue significativement. L'examen des volumes et de la distorsion des sites octaédriques $M(2)O_6$ et BO_{12} montre une forte corrélation, potentiellement reliée aux propriétés diélectriques. Ensuite, les valences électrostatiques montrent quant à elles des variations significatives dans le seul cas du site B, le seul concerné par le schéma de substitution et qui doit donc être la base de la réflexion pour les relations structure-propriétés.

Conclusions du chapitre

L'étude des solutions solides $\text{Ba}_{2+x}\text{Ln}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) a dans un premier temps montré une bonne réactivité des étapes de chamottage et frittage avec une dissolution satisfaisante du cérium dans la maille TTB. Cependant, pour toutes les compositions, nous avons remarqué une sous stœchiométrie dans les sites carrés, avec un taux de lacunes de l'ordre de 3%, couplé à un léger déficit en fer compensé numériquement par le niobium. Dans le chapitre III, il avait été évoqué l'observation de volumes limites, minimal et maximal. Ici, et avec une vue plus étendue du sujet, on peut conclure d'un volume de maille toujours compris entre une limite basse de 611 \AA^3 et une limite haute de 618 \AA^3 , ce qui correspond à des rayons moyens de l'atome en site carré B acceptable situés entre 1,10 et 1,21 \AA dans le cas où celui-ci est pleinement ou quasi-pleinement occupé. Ainsi la charpente tridimensionnelle des TTB de la famille " $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ", et des solutions solide dérivées, ne semble pas en mesure de se contracter ou se dilater au-delà de ce volume. Les raisons de l'existence de ces limites sont à ce stade encore inconnues, mais incitent à approfondir l'examen des paramètres structuraux pour les échantillons aux compositions antagonistes proches des deux limites. La structure TTB, quand bien même serait-elle très riche cristallogiquement, possède une souplesse limitée de sa charpente polyédrique, de laquelle découle des limites d'accommodations.

L'étude diélectrique de la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ a montré que le comportement relaxeur pur du lanthane était conservé jusqu'à $x=0,07$. Quand x est supérieur ou égale à 0,10, il semble qu'une dispersion de la partie réelle, de nature inconnue et couplée à un deuxième pic de relaxation dans la partie imaginaire, apparait à plus haute température que la transition relaxeur. Les températures et amplitudes de transitions T_m et $\varepsilon'_{\text{MAX}}$ de la transition relaxeur augmentent respectivement légèrement et conséquemment avec la substitution, et celle-ci est indépendante du sens de mesure et suit la loi de Vogel-Fulcher.

La solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ affiche quant à elle un comportement diélectrique similaire à la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ jusqu'à la composition $x=0,10$, et notamment un crossover ferroélectrique-relaxeur avec un transfert d'amplitude de la transition ferroélectrique à la transition relaxeur. Le domaine de ferroélectricité métastable est d'une largeur similaire, et le manque de preuves expérimentales ne laisse à ce stade encore que peu de doutes sur son lien avec l'évolution d'une structure modulée en température. Des cycles d'hystérèses ferroélectriques ainsi que des signaux pyroélectriques et piézoélectriques ont confirmé l'existence d'un état ferroélectrique, dont l'origine provient sûrement d'interactions antiferroélectriques, comme le confirme par ailleurs les températures de Curie-Weiss particulièrement négatives. A partir des taux de substitutions de $x=0,15$, une deuxième anomalie persiste quelques dizaines de degrés au-dessus de la transition relaxeur.

Nous ne connaissons pas sa nature mais permet l'obtention de signaux pyroélectriques et piézoélectriques, faisant plutôt pencher pour une transition ferroélectrique simplement « écrantée ». La persistance de cette deuxième anomalie, qui plus est fut-elle ferroélectrique, confirme d'une part que c'est bien le site carré qui dirige le comportement diélectrique de la charpente TTB, et surtout la taille moyenne de son atome en son sein, bien plus que le désordre cationique en tout genre (substitutions homovalentes [6] ou fortement hétérovalentes ici).

Cette augmentation de la taille moyenne du cation en site B exerce une contrainte sur le réseau se traduisant par des distances B-O qui augmentent, notamment dans le cas de la solution solide néodyme cérium. Une corrélation entre les polyèdres $M(2)O_6$ et BO_{12} a été confirmée par l'évolution de leur rapport volumique, indiquant potentiellement un lien avec la ferroélectricité. La corrélation entre le rôle structurale du site B et les conséquences sur la ferroélectricité est un peu plus mis à jour.

Références bibliographiques

- [1] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, (1976), 751-767.
- [2] J. Ravez, A. Simon, *C.R. Chimie*, (2002), 143-148.
- [3] H. A. Graetsch, C. S. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *Acta Cryst. B*, **68**, (2012), 101-106.
- [4] F. Brik, R. Enjalbert, C. Roucau, J. Galy, *J. of Solid State Chem.*, **122**, 7-14, 1996
- [5] Enrico Cavalli *et al* 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 455404
- [6] E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, (2009), 452201, 1-5.
- [7] E. Castel, P. Veber, M. Albino, M. Velázquez, S. Pechev, D. Denux, J. P. Chaminade, M. Maglione, M. Josse, *J. Cryst. Growth*, **340**, (2012), 156-165.
- [8] M. Albino, *Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB*, Thèse, Université Bordeaux I, (2013).
- [9] E. Castel, Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, Thèse, Université Bordeaux I, (2009).
- [10] F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sci.*, **11**, (2009), 1709-1716.
- [11] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H. L. W. Chan, S. Yu, *J. Appl. Phys.*, **104**, (2008), 024101.
- [12] L.A. Bursill, P.J. Lin, *Philos. Mag. B*, **54**, (1986), 157.
- [13] M. Kinka, M. Josse, E. Castel, S. Bagdzevicius, V. Samulionis, R. Grigalaitis, J. Banys, M. Maglione, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Freq. Contr.*, **59**, (2012), 1879-1882.
- [14] X. Li Zhu, K. Li, X.M. Chen, *J. Am. Soc.*, **97** [2], (2014), 329-338.
- [15] C Filipic, Z Kutnjak, R Lortz, A Torres-Pardo, M Dawber, JF Scott, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19** (23), (2007), 236206.
- [16] V. A. Stephanovich, *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, (2010), 235902, 1-5.
- [17] H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, (1921), 645.
- [18] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, (1925), 339.
- [19] D. Viehland, M. Wuttig M, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **120**, (1991), 71-77.
- [20] M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Mühl, O. Nguyen, M. Maglione, *Solid State Sci.*, **11**, (2009), 1118-1123.
- [21] C.S.Dandeneau, *App. Phys. Lett.*, **104**, (2014), 101607.
- [22] F. Brik, R. Enjalbert, C. Roucau, J. Galy, *J. of Solid State Chem.*, **122**, (1996), 7-14.
- [23] E. Choukri, Z. Abkhar, Y. Gagou, M.-A. Frémy, J.-L. Dellis, D. Mezzane, M. Elmarssi, I. Luk'yanchuk, P. Saint-Grégoire, *M. J. Cond. Matter*, **12** [2], (2010), 86-91.
- [24] A. Belboukhari, Z. Abkhar, Y. Gagou, J. Belhadi, R. Elmoznine, D. Mezzane, M. El Marssi, L. Luk'yanchuk, *Eur. Phys. J. B.*, **85**, (2012), 215.
- [25] J.Ravez, A. Perron, J.P. Chaminade, P. Hagenmuller, *J. Of Sol. Sta. Chem.*, **10**, (1974), 274-281.

[26] Enrico Cavalli, G. Calestani, F. Mezzadri, R. Faoro, M. Tonelli, P. Boutinaud, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, (2010), 455404.

Conclusion générale

Grâce à sa grande flexibilité cristallochimique, la charpente TTB permet la conception et le développement de matériaux d'une grande versatilité fonctionnelle (ferroélectricité, optique non-linéaire, luminescence, photocatalyse...). Néanmoins la rationalisation de leur cristallochimie reste un défi de premier ordre.

L'existence de modulations structurales aperiodiques, rappelée dans le premier chapitre de ce mémoire, limite la capacité à établir des relations structure-propriétés, dans le cadre d'une cristallographie conventionnelle à trois dimensions. La complexité structurale des TTB reste probablement responsable, directement ou indirectement, de l'originalité de leurs propriétés diélectriques. Parmi ceux-ci on trouve les crossovers d'un état relaxeur vers un état ferroélectrique, tel que ceux rencontrés dans les solutions solides $\text{Ba}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ [1] et $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ [2].

C'est pour tenter de mieux comprendre ceux-ci que des efforts dédiés à la croissance cristalline des TTB de la famille $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ont été engagés. Si la méthode des flux a conduit à l'obtention de monocristaux subcentimétriques, ceux-ci sont cependant exclusivement relaxeurs [3]. C'est pourquoi la croissance cristalline par fusion de zone dans un four à image a été développée au cours de ce travail, pour deux compositions à base de lanthane et de néodyme.

Les résultats présentés dans le second chapitre de ce manuscrit montrent d'une part la nature non congruente de la fusion pour ces compositions et d'autre part l'existence d'une solution solide, ce qui augmente considérablement la difficulté de la croissance. Des monocristaux ont néanmoins été obtenus pour le composé $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$, tandis que la caractérisation des massifs de composition $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ a montré que la ferroélectricité est préservée à l'issue de la croissance, bien qu'aucun monocristal ne puisse être extraits de ces massifs. Pour le TTB à base de lanthane, la croissance la plus stable a permis l'obtention d'un massif monocristallin, suivi d'un bicristal révélé par une photo neutron. L'étude structurale de ces cristaux par diffraction des neutrons (monocristal), des rayons X et des électrons (bicristaux) a confirmé l'existence d'une modulation structurale et la symétrie quadratique de leur structure de base. L'analyse de cette dernière a révélé de forts déplacements atomiques pour le réseau anionique, confirmant qu'il est le plus affecté par les modulations structurales. Ces modulations sont d'ailleurs différentes au sein du bicristal, l'un des individus présentant une modulation incommensurable, tandis qu'elle est commensurable pour le second. Cette observation ouvre la perspective d'une étude structurale de ces deux cristaux, dans le formalisme du superspace, afin d'identifier les éléments cristallochimiques qui contrôlent la modulation structurale. Les mesures diélectriques réalisées sur les monocristaux de formulation $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ ont confirmé le comportement relaxeur de ce TTB, en accord avec le comportement observé dans des céramiques et des cristaux obtenus par la méthode des flux.

Une seconde anomalie diélectrique, inédite et de faible amplitude, a été détectée dans ces cristaux. Celle-ci pourrait être reliée à une contrainte spécifique affectant la charpente TTB à l'issue de la croissance, puisque l'un des angles définissant le canal de section carré prend une valeur significativement différente de celle observée dans les cristaux obtenus par la méthode des flux. Finalement les difficultés rencontrées lors de la croissance de ces TTB ont conduit au développement de nouvelles formulations dérivées de ces TTB, dont il est apparu opportun d'étudier le comportement diélectrique.

Les résultats présentés dans le troisième chapitre de ce manuscrit concernent la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$, système dont il existe un homologue présentant un crossover relaxeur-ferroélectrique [4]. Les caractérisations diélectriques avancées réalisées sur les céramiques issues de ce système ont confirmé l'existence d'un tel crossover pour les compositions telles que $x > 0,85$, tandis que pour $x \leq 0,80$, un comportement purement relaxeur est observé, auquel sont associés des signaux pyro- et piézoélectriques. Dans les compositions présentant un crossover, une forte hystérèse thermique de la transition ferroélectrique a été observée, qui a été associée à un état ferroélectrique métastable, confirmé par la mesure des cycles ferroélectriques et de la réponse piézoélectrique. Les mesures diélectriques réalisées en refroidissement ont permis d'identifier la véritable température de Curie, et des ajustements de Curie-Weiss indiquent la présence d'interactions antiferroélectriques. Les études structurales (certaines résolues en température), ont confirmé la symétrie quadratique de la charpente TTB dans cette solution solide, qui est décrite dans le groupe d'espace centrosymétrique quadratique $P4/\text{mbm}$ (n°127). L'analyse détaillée des modèles structuraux obtenus, ainsi qu'une étude par diffraction électronique, confirme les conclusions des études réalisées sur monocristal, présentées dans le second chapitre, et en particulier l'existence d'une modulation structurale *a priori* dans tous les grains. L'évolution du volume de maille dans cette solution solide confirme que le rayon moyen de l'atome inséré en site carré est un paramètre cristallographique crucial. Un des éléments clés pour établir les relations structure-propriétés dans ce système (ou systèmes similaires) sera la réalisation d'expériences de diffraction électronique résolues en température, afin de corréler l'évolution de la modulation structurale aux différents états diélectriques observés dans ce système. Les observations concernant cette solution solide ont été complétées par l'examen de deux nouvelles solutions solides basées sur un schéma de substitution inédit.

Le quatrième chapitre présente l'étude des deux solutions solides $\text{Ba}_{2+x}\text{Ln}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$). Les caractérisations chimiques et structurales préliminaires ont confirmé l'accommodation du cérium au sein de la matrice TTB, bien que des phases secondaires soient présentes à l'état de traces. L'examen des volumes de maille, et plus particulièrement leur comparaison avec ceux des solutions solides précédemment étudiées, dans ce travail ou dans des travaux antérieurs, montre que ceux-ci évoluent entre deux limites. Cette observation suggère l'existence d'une limite de distorsion pour la charpente polyédrique de ces TTB.

Par ailleurs l'évolution de ces volumes de mailles paraît plus compatible avec l'accommodation du cerium sous forme trivalente. Si elle n'a pu confirmer le degré d'oxydation du cérium dans ces matériaux, une étude XPS a permis de prouver l'accommodation effective du baryum dans les sites carrés. Ces observations confirment que le couple baryum/cérium se substitue aux ions Ln^{3+} dans les sites carrés. La neutralité électrique, mise à mal par l'accommodation de cérium trivalent, est restaurée par la combinaison d'une faible teneur en lacunes en site carré, et d'un léger enrichissement de la charpente TTB en niobium, au détriment du fer. Les écarts à la stoechiométrie restants faibles, la formulation initiale de ces solutions solides a été retenue dans la discussion. La caractérisation diélectrique des céramiques a montré la persistance du comportement relaxeur dans la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$, et l'apparition d'une seconde anomalie diélectrique d'origine inconnue. Dans la solution solide $\text{Ba}_{2+x}\text{Nd}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$, un crossover relaxeur-ferroélectrique a été mis en évidence (pour $x \leq 0.10$), ainsi qu'un état ferroélectrique métastable, comme cela a été observé dans la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$. Comme précédemment, ce système se caractérise par l'existence d'interactions antiferroélectriques. Pour les plus forts taux de substitution ($x \geq 0.15$), une seconde anomalie diélectrique est observée, qui pourrait être de nature ferroélectrique. Les études structurales montrent une remarquable stabilité des paramètres structuraux au sein de ces solutions solides, à l'exception des distances cations-oxygènes en site carré, qui augmentent notablement dans le cas de la solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$. Cette évolution semble être associée à une corrélation entre les volumes polyédriques des sites carrés et des sites octaédriques $\text{M}(2)$ (qui définissent le site carré). Il sera intéressant d'essayer de corréler ces observations à l'expression de la ferroélectricité dans un cadre plus large englobant des solutions solides reposant sur des schémas de substitution diversifiés.

Au terme des travaux présentés dans ce manuscrit, la cristallographie des TTB a bien entendu préservé toute sa complexité. Les résultats obtenus offrent cependant de nouvelles illustrations des comportements diélectriques originaux qu'ils peuvent présenter, puisque deux nouvelles solutions solides présentant un crossover relaxeur-ferroélectrique ont été mises en évidence. L'existence de volumes limites définissant des limites de distorsion pour la structure TTB a également émergé de la comparaison des données cristallographiques issues de plusieurs solutions solides. Les études structurales suggèrent par ailleurs que l'examen des volumes polyédriques pourrait constituer une piste intéressante pour obtenir une meilleure compréhension de la cristallographie des TTB. Enfin la croissance cristalline par fusion de zone en four à image a permis d'obtenir des monocristaux de formulation $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ dans lesquels de subtiles évolutions de la composition chimique semblent résulter dans des modulations structurales commensurables et incommensurables. Disposer de tels cristaux est un atout de premier plan pour l'étude et la compréhension de ces modulations grâce au formalisme du superspace.

Références bibliographiques de la conclusion générale

- [1] E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009), 452201.
- [2] M. Albino, Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB, Thèse, Université Bordeaux I, (2013)
- [3] M. Albino, P. Veber, S. Pechev, C. Labrugère, M. Velázquez, M. Maglione, M. Josse, *Cryst. Growth Des.*, **14 (2)**, (2014), 500-512.
- [4] F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sci.*, **11** (2009), 1709-1716.

Annexes

Techniques expérimentales et résultats complémentaires

A.1 Croissance cristalline en four à image

Collaboration Oudomsack Viraphong et Alain Largeteau du CRI-ICMCB

Ci-dessous sont données les photos de la majorité des cristaux obtenus (Figure A.1).

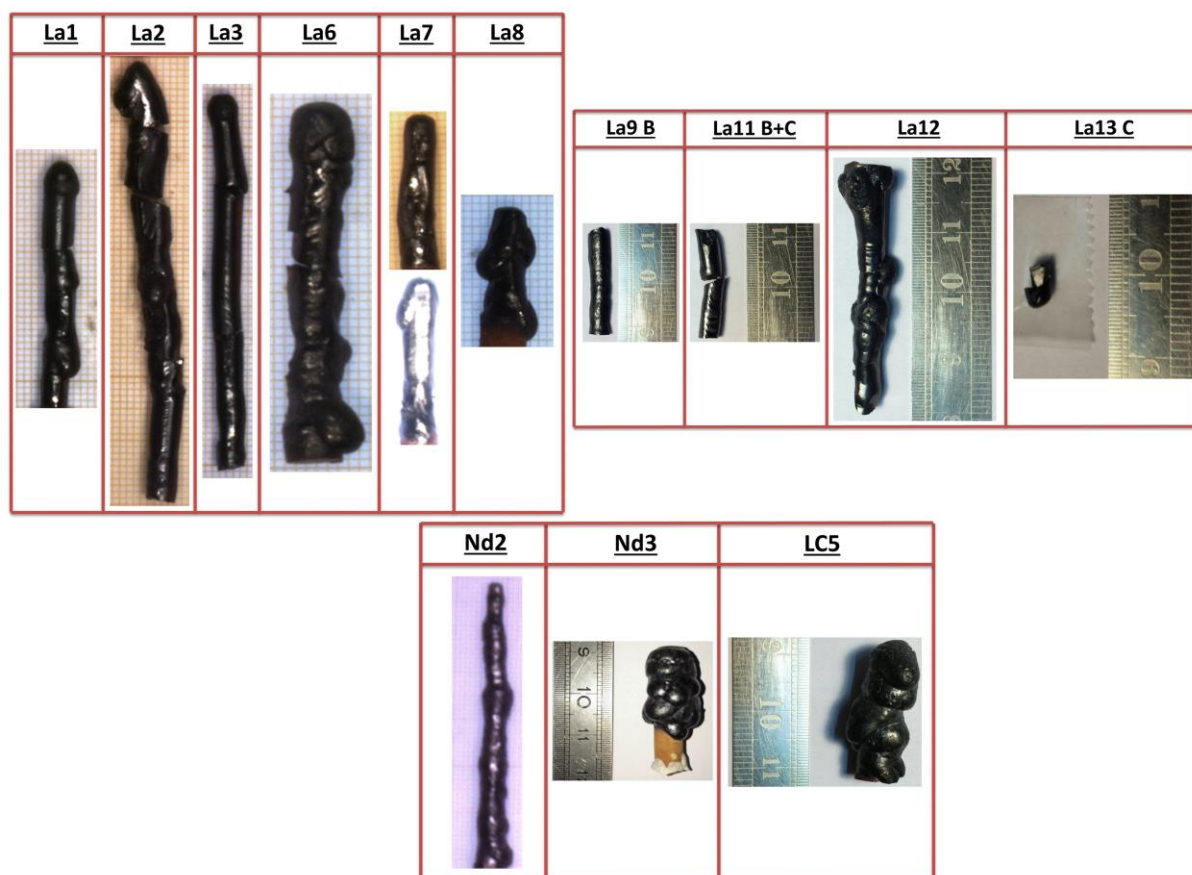


Figure A.1 : Photographies de la majorité des barreaux solidifiés obtenus en four à image.

Ci-après est fourni un tableau récapitulatif des croissances en four à image (Tableau A.1).

Numéro croissance	Formulation barreau d'alimentation	Frittage barreau	Gamme vitesse (mm/h) de tirage alim et germe	Gamme rotation (r/min) alim et germe	Atmosphère de croissance	Température mesurée (°C)	Stabilité ?	Phases parasites (MEB+DRX)	Nombre Facettes	Indexation Facettes
La1	Ba ₂ LaFeNb ₄ O ₁₅	1340°C 10h00	5,5-7 et 7	10-15-10 et 10	O ₂ /1,5-1bar	1440-1570	Bonne 0,5cm puis 2cm	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃ + Ba ₃ Fe ₂ Nb ₆ O ₂₁	4 puis 1	(100) & (110)
La2	Ba ₂ LaFeNb ₄ O ₁₅	1340°C 10h00	7-8-9-7 et 7-8	10 et 10-15-10-7	O ₂ /2-0,5bar	1450-1580	Bonne 2x1cm	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃ + BaFe ₁₂ O ₁₉	2	(100) & (110)
La3	Ba ₂ LaFeNb ₄ O ₁₅	1340°C 10h00	7-6-6,85-6 et 7	7-3,5 et 10	O ₂ /1,5bar	1465-1540	Bonne sur 2,5cm puis 1cm	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃	3 puis 2	(100) & (110)
La4+5+6	Ba ₂ LaFeNb ₄ O ₁₅	1340°C 60h00	8,5 et 8,5 7 et 7 7-8-10-3,5 et 7-8-10-5-15	10 et 7 7 et 10 7-10 et 10	O ₂ /1,5-5-6bar 9bar 9bar	1425-1520 1425-1540 1450-1520	Aucune	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃ + BaFe ₁₂ O ₁₉	1 + X + 2	(100) & (110)
La7	Ba ₂ LaFeNb ₄ O ₁₅	1340°C 8h00	7 et 7	10 et 7	O ₂ /1,5bar	1470-1540	Bonne problème centrage	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃ + BaFe ₁₂ O ₁₉	4	(100) & (110)
La8	Ba ₂ LaFeNb ₄ O ₁₅	1340°C 8h00	7 et 7	10 et 7	O ₂ /9bars	1470-1530	Bonne problème centrage	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃ + Ba ₃ Fe ₂ Nb ₆ O ₂₁	2	(110)
La9	Ba _{2,10} La _{0,9} Fe _{0,95} Nb _{4,05} O ₁₅	1340°C 8h00	7-8 et 7	11 et 7	O ₂ /9bars	1475-1530	Bonne + craquelage	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃	2	(100) & (110)
La10+11	Ba _{2,10} La _{0,9} Fe _{0,95} Nb _{4,05} O ₁₅	1340°C 8h00	7-10 et 7-10 10 et 10-12-13	10 et 7 10-20 et 7	O ₂ /5bar 1bar	1460-1490 X	Assez bonne sur quelques millimètres	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃	1	(100)
La12+La13	Ba _{2,05} La _{0,95} Fe _{0,975} Nb _{4,025} O ₁₅	1340°C 8h00	8-6 et 7 7-8-6 et 10-12-13	8-7 et 20-7 20-7 et 20-7	O ₂ /0,5bar 1,5bar	1460-1490 X	Assez bonne sur quelques millimètres	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃ + Ba ₃ Fe ₂ Nb ₆ O ₂₁	3 +2	(100) & (110)
LC5+LC7	Ba _{2+x} La _{1-x} Ce _x FeNb ₄ O ₁₅ (x=0,05&0,07)	1340°C 8h00	10-8-15-10-13 et 7-9-15-7 13 et 7	10 et 7-10 10 et 10	O ₂ /1,5bar 9bar	1450-1510 1350-1510	Mauvaise problème centrage Bulles	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃	X +X	X
Nd1	Ba ₂ NdFeNb ₄ O ₁₅	1340°C 60h00	7-8-9-6 et 7-9	10-15-7 et 10	O ₂ /9bars	1450-1530	X	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃ + Ba ₃ Fe ₂ Nb ₆ O ₂₁	X	X
Nd2	Ba ₂ NdFeNb ₄ O ₁₅	1340°C 60h00	9-13,5-8 et 10-15-10	10 et 20-30	O ₂ /1bars	1380-1450	X	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃ + Ba ₃ Fe ₂ Nb ₆ O ₂₁	X	X
Nd3	Ba _{2,10} Nd _{0,9} Fe _{0,95} Nb _{4,05} O ₁₅	1340°C 8h00	10-11-12-13-15 et 7	10 et 7	O ₂ /1,5bars	1420-1450	X	LaNbO ₄ + Ba(FeNb) _{0,5} O ₃ + Ba ₃ Fe ₂ Nb ₆ O ₂₁	X	X

Tableau A.1 : Résumé des croissances en four à image et des différentes caractérisations primaires (microsonde de Castaing, DRX et analyses LAUE)

Les X signifient soit que la croissance n’a jamais été stable, soit qu’il n’y a pas eu de facettes.

A.2 Compacité des céramiques

A.2.1 Solution solide $\text{Ba}_{6-2x}\text{La}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$

Echantillon	Nd100*	Nd95	Nd90	Nd85	Nd80	Nd70	Nd60
Compacité (%)	91	89	89	91	92	92	91

Tableau A.2 : Compacité des céramiques de la solution solide Ndx.

A.2.2 Solution solide $\text{Ba}_{2-x}\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_{2x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ où Ln= Nd (N) ou La (L)

Echantillon	NC2	NC5	NC7	NC10	NC15	NC20	LC5	LC7	LC10	LC15
Compacité (%)	92	91	91	90	91	89	90	92	91	91

Tableau A.3 : Compacité des céramiques des solutions solides NC et LC.

A.3 Analyse chimique

A.3.1 Microsonde de Castaing

Collaboration Michel Lahaye du CeCaMA

L'analyse chimique a été effectuée par microsonde de Castaing à l'aide de l'instrument CAMECA SX100 sur la surface des céramiques $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ou $\text{Ba}_{2+x}\text{Ln}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ (où Ln= Nd, La) et des cristaux $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln= La, Nd) polis et placés dans une résine d'enrobage. Avant l'analyse de la composition chimique, les céramiques frittées de LnNbO_4 ont été préparées puis utilisées en tant qu'étalons pour l'estimation des teneurs en lanthanides. Les calculs de concentration des autres cations (baryum, fer et niobium) sont réalisés à partir des étalons de référence de composition connue (BaF_2 , Fe et Nb métalliques par exemple).

La microsonde permet de quantifier les éléments chimiques dans un très petit volume, de l'ordre de quelques μm^3 . L'analyse de la composition chimique a été effectuée sur la surface des pastilles ou des cristaux recouvertes d'un dépôt d'or.

A.3.2 Analyses XPS

Collaboration Christine Labrugère du CeCaMA

Conditions d'enregistrements

Les analyses par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB VG 220i-XL. Au cours de l'analyse XPS, des photons (Source RX Mg $K\alpha$ non-monochromatisée, avec $h\nu=1253,6$ eV, activée à 10 kV et 10 mA) sont envoyés sur l'échantillon à analyser. La pression dans la chambre pendant les mesures était de l'ordre de 10^{-7} Pa. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence, caractéristiques respectivement des atomes et du solide. Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie de liaison E_l (Binding Energy BE). Les spectres généraux (0-1150 eV), saisis avec une énergie de passage de 150 eV, obtenus en classant et comptant les électrons en fonction de l'énergie de liaison donnent des informations chimiques de la surface de l'échantillon sur un diamètre d'environ 150 μm dans notre étude.

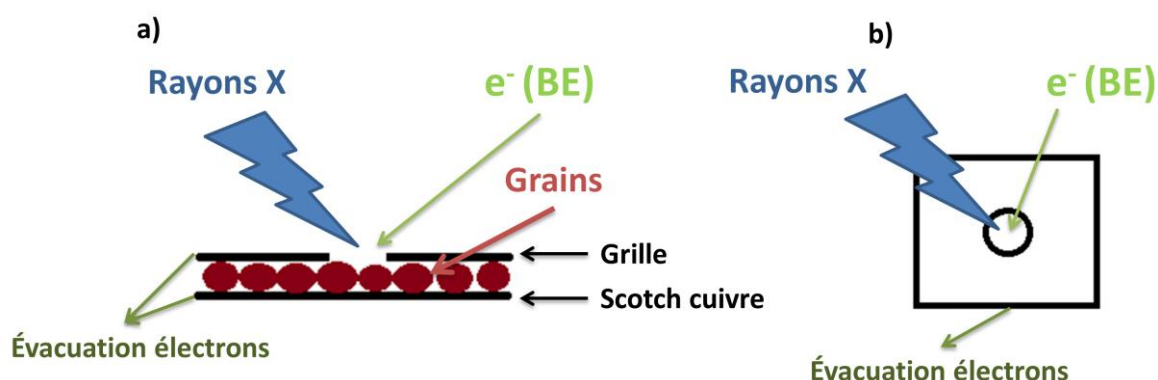


Figure A.2 : Vues schématiques d'une expérience XPS.

Lors d'une analyse XPS, des électrons sont éjectés de l'échantillon entraînant, dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs, un effet de charge qui ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité, de tous les pics. Pour corriger ce phénomène, il faut choisir une énergie de référence qui va permettre d'effectuer un décalage de tous les pics vers une gamme d'énergie de liaison plus proche de la réalité. Un élément régulièrement utilisé pour ces corrections, le carbone de contamination (pic $C1s$ à une énergie de liaison de 284,7 eV) est choisi comme référence pour calibrer l'énergie des pics dans notre étude.

Autres résultats XPS

Afin d'analyser nos spectres du cérium dans les deux solutions solides au néodyme et au lanthane, nous fournissons les spectres théoriques du Ce^{IV} et du Ce^{III} sur la figure A.3.

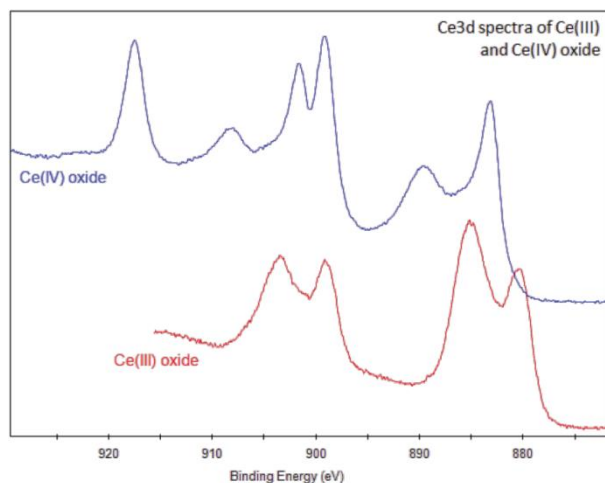


Figure A.3 : Spectres XPS théoriques des cériums Ce^{IV} et Ce^{III} [1]

Ci-après les spectres XPS comparatifs pour tous les éléments de la solution solide lanthane/cérium (Figure A.4).

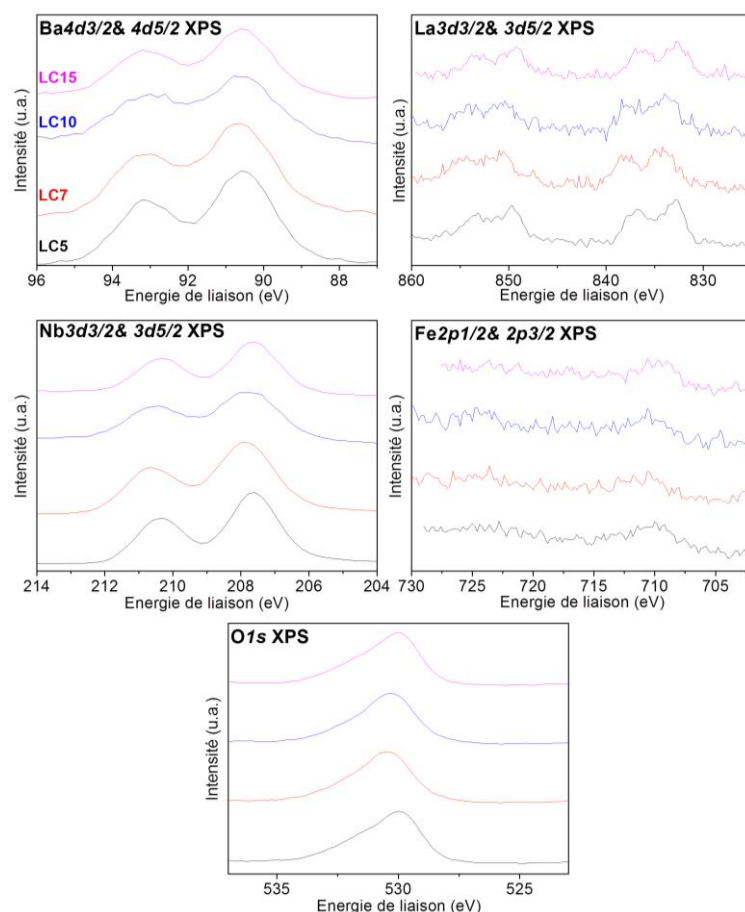


Figure A.4 : Spectres XPS de Ba4d, Nd3d, Fe2p, Nb3d et O1s (à l'exception du cérium) pour la solution solide néodyme/cérium (avec une gamme d'énergie de liaison explorée jusqu'à 1150eV).

A.4 Etudes structurales sur les données poudres

A.4.1 Principes et méthodes des études structurales sur les données poudres

Collaboration Eric Lebrau, service de diffraction des rayons X de l'ICMCB.

Collaboration Florence Porcher, LLB, Saclay (Instrument 3T2).

Conditions d'enregistrements

Le spectrogoniomètre Philips de l'ICMCB à anticathode de Cuivre $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ (de longueurs d'ondes $\lambda_1=1,54060\text{\AA}$ et $\lambda_2=1,54439\text{\AA}$), placé en mode θ - 2θ , a été principalement utilisé pour vérifier la pureté et la cristallinité des phases synthétisées et mises en forme par frittage. Usuellement les mesures ont été réalisées entre 8 et 80°.

L'étude structurale par DRX sur poudre a été entreprise à l'aide du diffractomètre monochromatique (de longueur d'onde $\lambda=1,54056\text{\AA}$). Rietveld en géométrie Bragg-Brentano en mode θ - 2θ . Usuellement les mesures ont été réalisées entre 5 et 130° .

L'étude structurale par DN sur poudre a été réalisée sur le diffractomètre haute résolution à deux axes 3T2 du réacteur à haut flux (Orphée) du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) de Saclay (sous un flux de neutrons de longueur d'onde $\lambda=1,2254\text{\AA}$).

Paramètres affinés par les méthodes Le Bail et Rietveld (FULLPROF)

Les paramètres affinés par la méthode Le Bail et Rietveld, à l'aide du logiciel FULLPROF, pour les affinements structuraux sont présentés [1].

Le premier paramètre affiné par la méthode Le Bail est le *zéro* du cercle goniométrique.

Le *bruit de fond* est sélectionné manuellement sur plusieurs dizaines de points afin de s'assurer que les points sélectionnés correspondent à des valeurs $y(2\theta)$ relevées entre 2 raies sans affecter les « pieds de pics » des raies voisines.

La variation de la *largeur* à mi-hauteur H_k (ou FWHM – Full Width at Half Maximum) est calculée à l'aide de la fonction semi-empirique de Cagliotti *et al.* [2] :

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (\text{Equation A.1})$$

où U, V, W des paramètres de profil affinables.

La fonction *Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt* [3] est une fonction Pseudo-Voigt plus élaborée qui permet via une évaluation des composantes d'élargissement gaussienne et lorentzienne, un accès plus pertinent à des caractérisations de grandeurs physiques telles les tailles de cristallites ou les microcontraintes.

Sur les diffractogrammes, on peut observer qu'aux petits angles (faibles valeurs de θ), les pics de diffraction sont asymétriques, asymétrie liée à des causes expérimentales. Ainsi, l'expression analytique d'un diffractogramme théorique devra donc faire intervenir un paramètre de correction empirique d'*asymétrie*. L'asymétrie des raies pour les faibles valeurs de $2\theta < 30^\circ$ en se limitant au terme correctif du 1er ordre avec les coefficients A_1 et A_2 de la fonction d'asymétrie.

On procède à un affinement de Le Bail, en vérifiant le groupe d'espace utilisé, puis en optimisant les variables de positions des raies (paramètres de maille) et de profils de raies (largeur avec les coefficients U, V, W de la loi de Caglioti, forme avec les facteurs X et Y dans ce cas, et l'asymétrie avec les coefficients A₁ et A₂), suivi d'un affinement de Rietveld en ajoutant les paramètres atomiques approchés (coordonnées, taux d'occupation de sites et facteurs de déplacement atomique de Debye Bat.).

Il est à noter que le *facteur d'échelle* F (Scale) fixé lors de l'affinement Le Bail à une valeur constante arbitraire (S₀=1,00000) est maintenant affiné lors de l'affinement Rietveld.

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs d'agrément, qui déterminent la qualité du traitement :

$$- \text{ Le résidu de profil pondéré : } R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}} \quad (\text{Equation A.2})$$

$$- \text{ Le résidu de profil non pondéré : } R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}} \quad (\text{Equation A.3})$$

$$- \text{ Le résidu de Bragg : } R_{BRAGG} = 100 \frac{\sum_i |I_{obs_i} - I_{calc_i}|}{\sum_i |I_{obs_i}|} \quad (\text{Equation A.4})$$

où I_{obs-i} est l'intensité intégrée observée de la i^{ème} réflexion.

- Le test statistique de l'ajustement noté χ^2 doit tendre vers 1 pour un affinement réussi.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{Equation A.5})$$

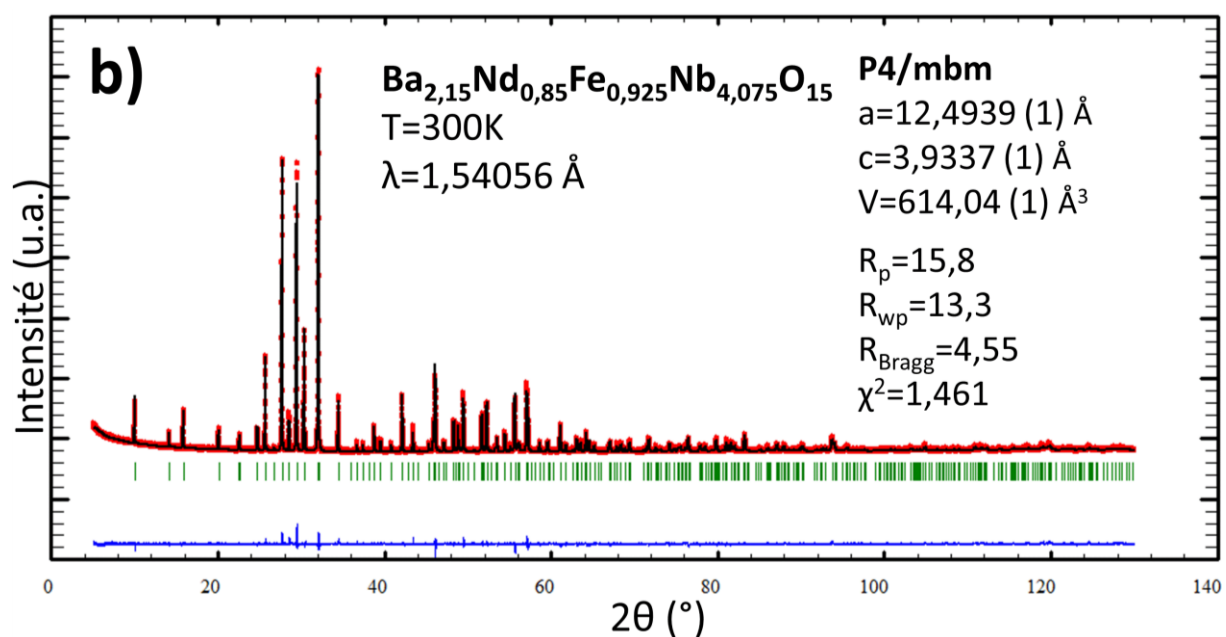
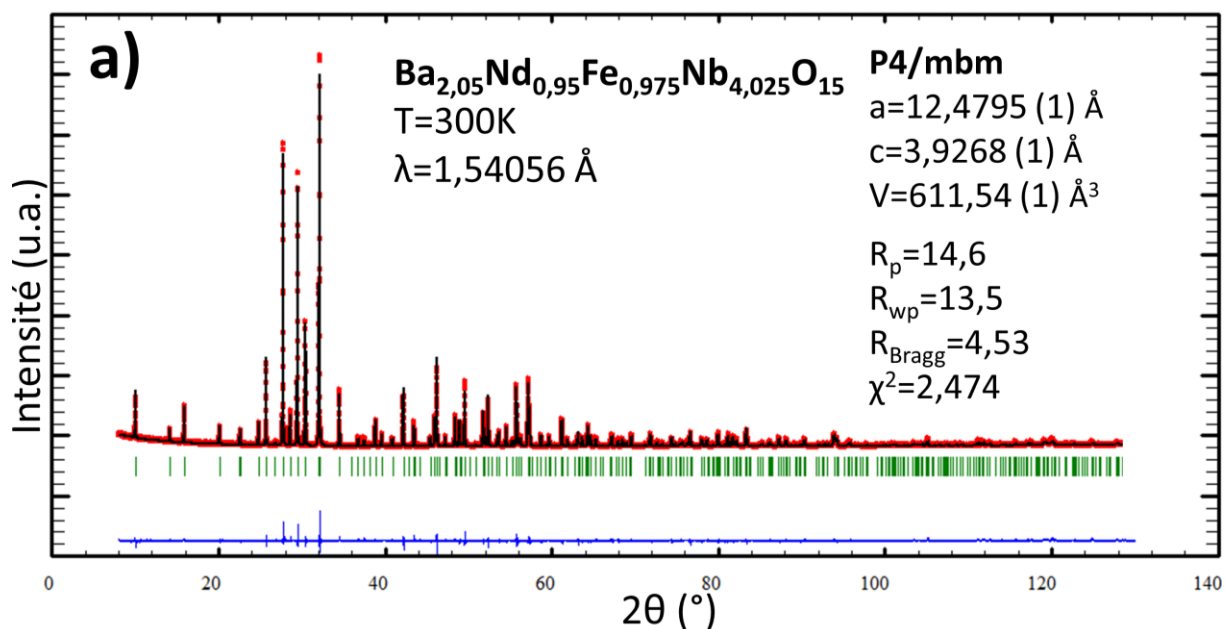
où R_{exp} est le résidu lié aux fonctions statistiques en l'absence d'erreurs systématiques.

Pour les affinements de structure par diffraction neutronique, il est indispensable de sélectionner suffisamment de points (dans cette étude, au minimum 40 points) afin de décrire avec précision le bruit de fond. Les grandeurs U, V, W, quant à elles, ne sont pas affinées puisque ce sont des paramètres parfaitement définis pour le diffractomètre utilisé. Par mesure de précaution, les positions atomiques sont affinées lentement en rentrant la valeur 0,1 au code « Rat ».

A.4.2 Résultats supplémentaires de diffraction des rayons X sur poudre

A.4.2.1 Solution solide « Nd_x »

Ci-après sont fournis les diffractogrammes des rayons X affinés par la méthode Rietveld en P4/mbm des composés Nd95, Nd85 et Nd60 (Figure A.5).



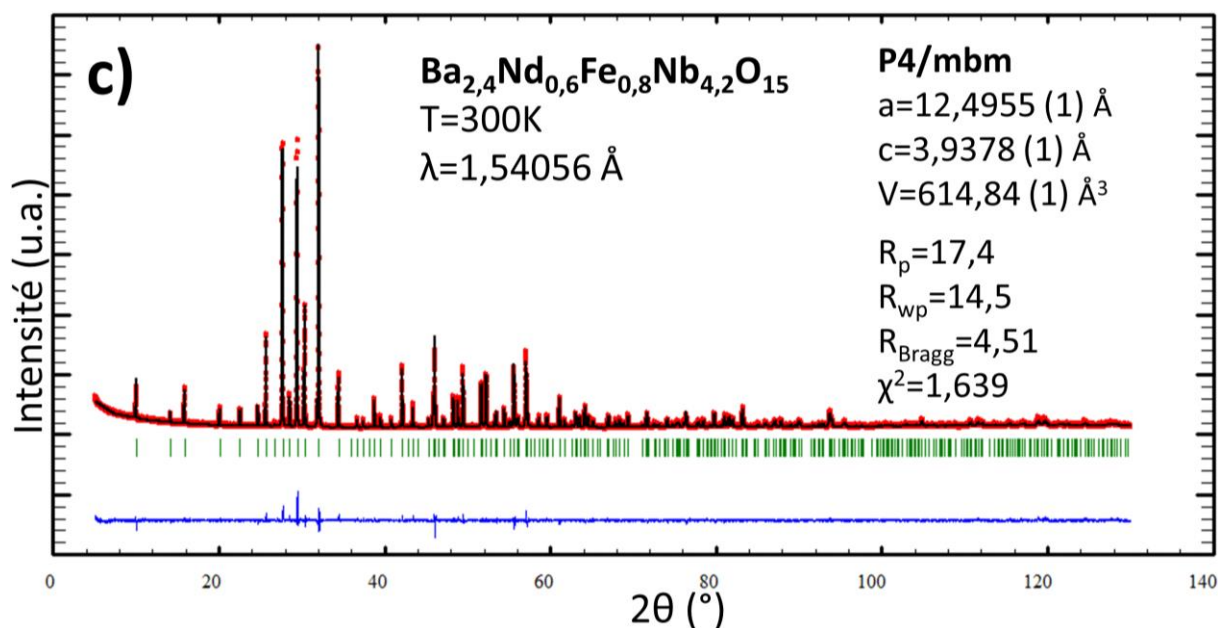


Figure A.5 : Diffractogrammes issus des affinements Rietveld pour les composés : a) $\text{Ba}_{2,05}\text{Nd}_{0,95}\text{Fe}_{0,975}\text{Nb}_{4,025}\text{O}_{15}$ (Nd95), b) $\text{Ba}_{2,15}\text{Nd}_{0,85}\text{Fe}_{0,925}\text{Nb}_{4,075}\text{O}_{15}$ (Nd85), c) $\text{Ba}_{2,4}\text{Nd}_{0,6}\text{Fe}_{0,80}\text{Nb}_{4,20}\text{O}_{15}$ (Nd60). *Diffraction des rayons X sur poudre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). En rouge le diagramme expérimental, en noir le diagramme théorique et en bleu le diagramme différence.*

Ci-après les positions et déplacements atomiques des affinements Rietveld sur poudre en diffraction des rayons X dans le groupe d'espace P4/mbm de la solution solide Nd_x (Tableau A.4).

Nd95	x	y	z	Occ	$B_{\text{ISO}} (\text{\AA}^2)$
Ba(1) 8j	0,3383(1)	0,17970(13)	0,5	100	1,656(28)
Nd/Ba(2) 2b	0	0	0,5	95/5	1,692(25)
Nb(1) 2d	0,5	0	0	80,5/19,5	1,553(34)
Nb(2) 8i	0,07409(7)	0,2134(1)	0	80,5/19,5	1,287(18)
O(1) 2c	0,50000(0)	0	0,5	100	4,377(85)
O(2) 4g	0,2176(4)	0,2823(4)	0	100	4,377(85)
O(3) 16l	0,1349(4)	0,0637(5)	0,0582(28)	100	4,377(85)
O(4) 8i	0,3444(4)	0,0039(3)	0	100	4,377(85)
O(5) 8j	0,0732(5)	0,1976(4)	0,5	100	4,377(85)

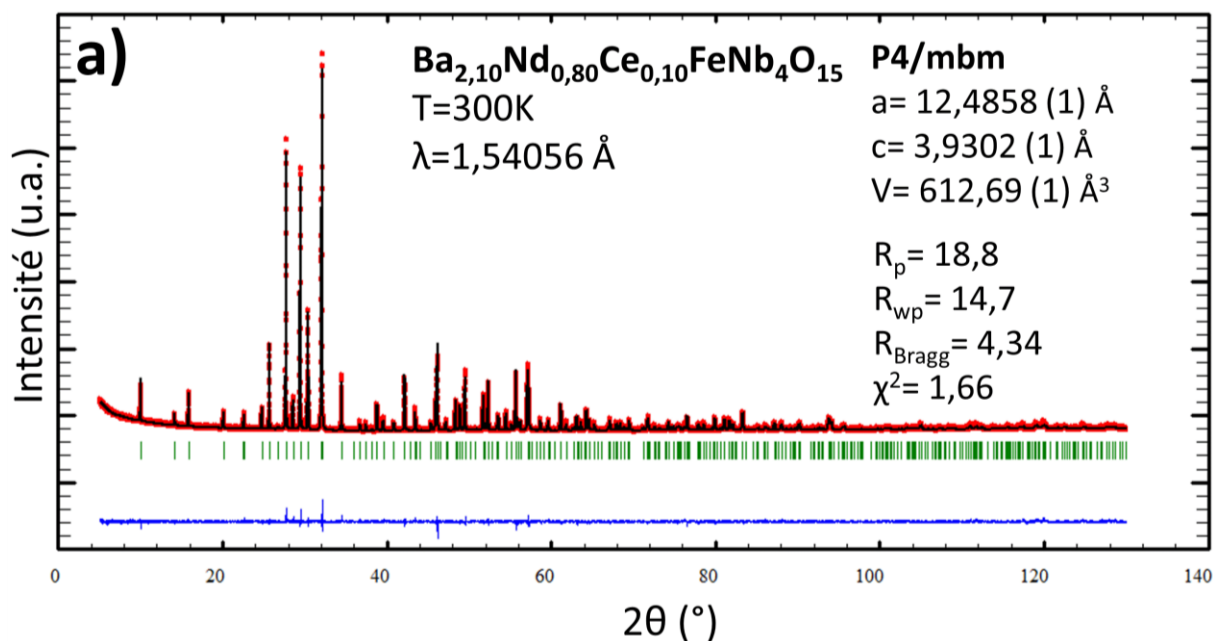
Nd90	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3388(1)	0,1801(1)	0,5	100	1,333(30)
Nd/Ba(2) 2b	0	0	0,5	90/10	1,434(28)
Nb(1) 2d	0,5	0	0	81/19	1,313(38)
Nb(2) 8i	0,0741(1)	0,2136(1)	0	81/19	1,051(20)
O(1) 2c	0,5	0	0,5	100	3,832(93)
O(2) 4g	0,2174(5)	0,2826(5)	0	100	3,832(93)
O(3) 16l	0,1347(5)	0,0636(6)	0,0647(29)	100	3,832(93)
O(4) 8i	0,3438(5)	0,0045(4)	0	100	3,832(93)
O(5) 8j	0,0753(6)	0,1979(5)	0,5	100	3,832(93)
Nd85	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3379(2)	0,1795(1)	0,5	100	1,866(31)
Nd/Ba(2) 2b	0	0	0,5	85/15	2,001(28)
Nb(1) 2d	0,5	0	0	81,5/18,5	1,593(37)
Nb(2) 8i	0,0741(1)	0,2130(1)	0	81,5/18,5	1,388(20)
O(1) 2c	0,5	0	0,5	100	4,331(86)
O(2) 4g	0,2178(4)	0,2822(4)	0	100	4,331(86)
O(3) 16l	0,1352(4)	0,0632(5)	0,0563(30)	100	4,331(86)
O(4) 8i	0,3460(4)	0,0054(4)	0	100	4,331(86)
O(5) 8j	0,0733(5)	0,2003(4)	0,5	100	4,331(86)
Nd80	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3380(1)	0,1797(1)	0,5	100	1,653(29)
Nd/Ba(2) 2b	0	0	0,5	80/20	1,911(27)
Nb(1) 2d	0,5	0	0	82/18	1,473(35)
Nb(2) 8i	0,0741(1)	0,2137(1)	0	82/18	1,227(19)
O(1) 2c	0,5	0	0,5	100	3,876(84)
O(2) 4g	0,21730(4)	0,2827(4)	0	100	3,876(84)
O(3) 16l	0,1358(4)	0,06400(52)	0,0543(30)	100	3,876(84)
O(4) 8i	0,3440(4)	0,0049(4)	0	100	3,876(84)
O(5) 8j	0,0749(5)	0,2011(4)	0,5	100	3,876(84)
Nd70	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3379(1)	0,1796(1)	0,5	100	2,079(34)
Nd/Ba(2) 2b	0	0	0,5	70/30	1,828(29)
Nb(1) 2d	0,5	0	0	83/17	1,843(40)
Nb(2) 8i	0,0743(1)	0,2138(1)	0	83/17	1,571(22)
O(1) 2c	0,5	0	0,5	100	4,121(90)
O(2) 4g	0,2167(4)	0,2832(4)	0	100	4,121(90)
O(3) 16l	0,1367(4)	0,0640(5)	0,0591(29)	100	4,121(90)
O(4) 8i	0,3433(4)	0,0053(3)	0	100	4,121(90)
O(5) 8j	0,0735(5)	0,2012(4)	0,5	100	4,121(90)

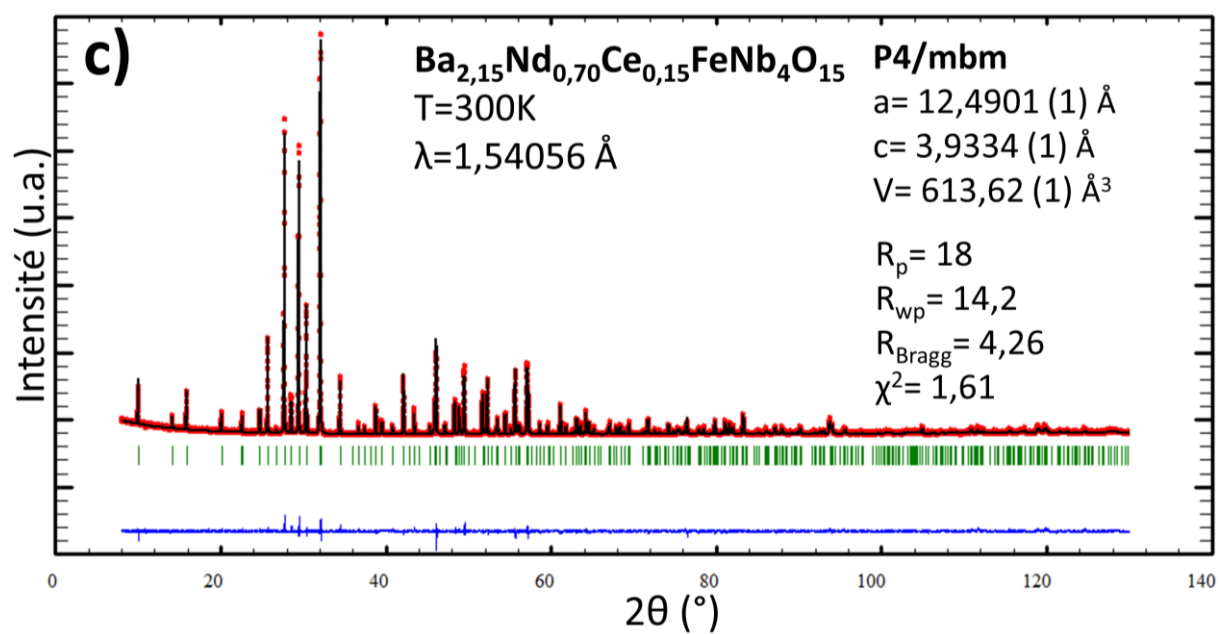
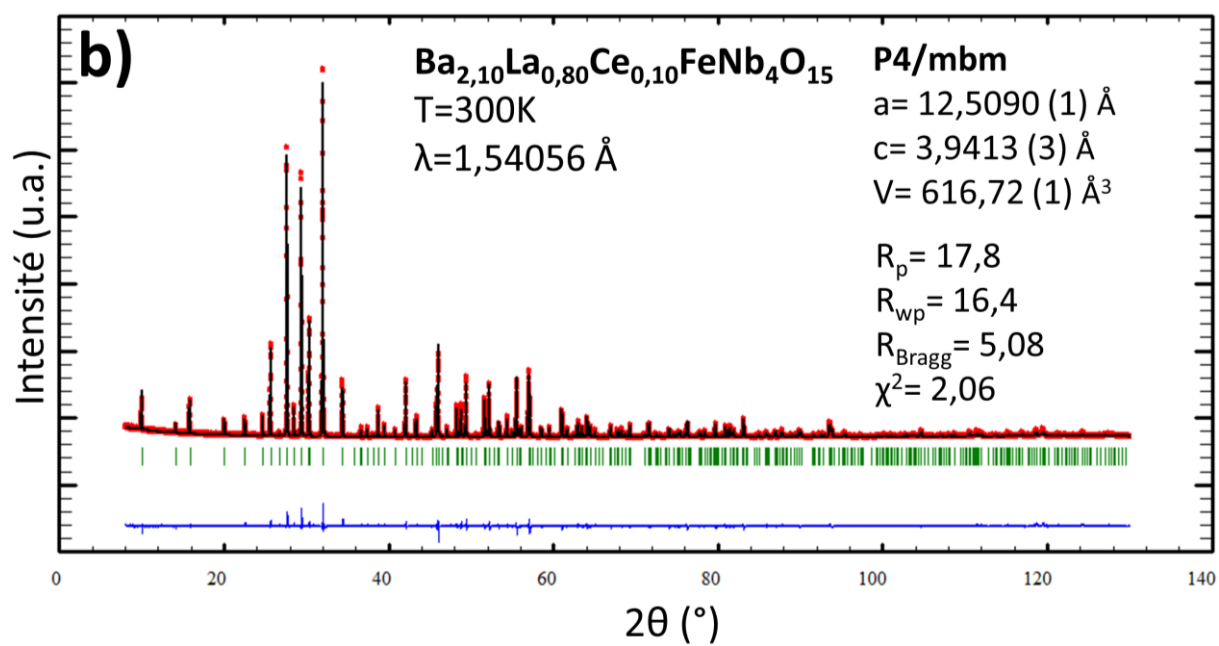
Nd60	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) 8j	0,3378(2)	0,1793(2)	0,5	100	1,674(34)
Nd/Ba(2) 2b	0	0	0,5	60/40	2,049(31)
Nb(1) 2d	0,5	0	0	84/16	1,585(41)
Nb(2) 8i	0,0740(1)	0,2137(1)	0	84/16	1,249(22)
O(1) 2c	0,5	0	0,5	100	3,970(94)
O(2) 4g	0,2179(4)	0,2821(4)	0	100	3,970(94)
O(3) 16l	0,1375(5)	0,0653(6)	0,0604(30)	100	3,970(94)
O(4) 8i	0,3457(5)	0,3457(5)	0	100	3,970(94)
O(5) 8j	0,0736(6)	0,2028(4)	0,5	100	3,970(94)

Tableau A.4 : Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques issus des affinements Rietveld dans le groupe d'espace P4/mbm de la solution solide « Ndx ».
Diffraction des rayons X sur poudre ($\lambda=1,54056$ Å).

A.4.2.2 Solutions solides « LaCe » et « NdCe »

Ci-après sont fournis les diffractogrammes des rayons X affinés par la méthode Rietveld en P4/mbm des composés NC10, LC10, NC15 et LC15 (Figure A.6).





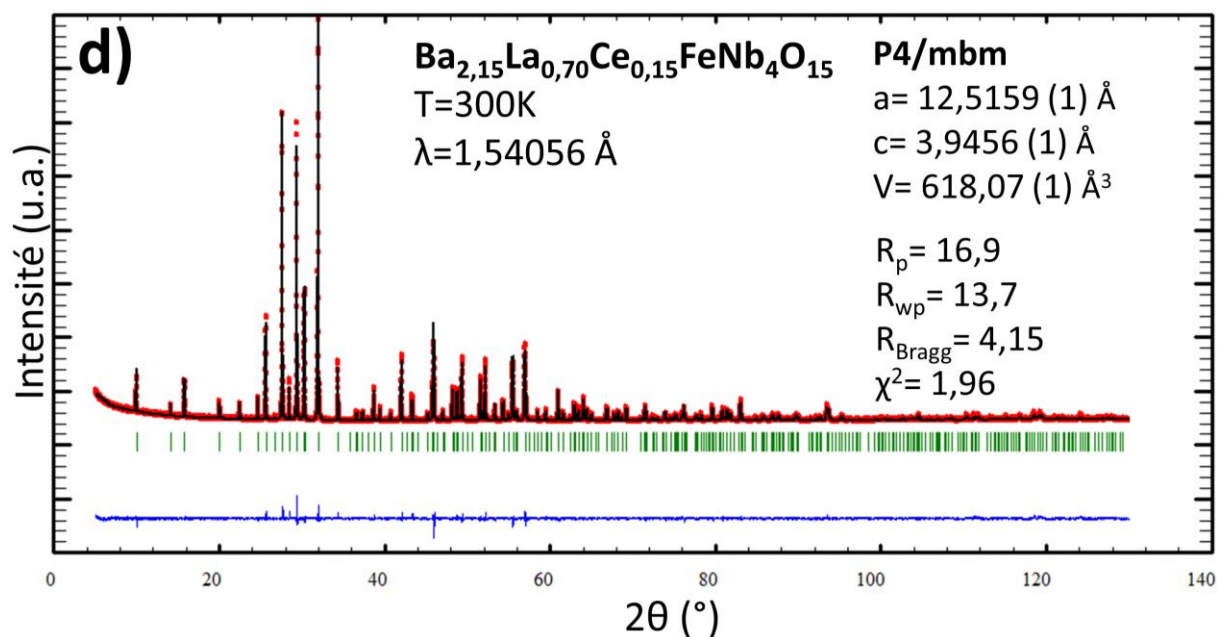


Figure A.6 : Diffractogrammes issus des affinements Rietveld pour les composés : a) $\text{Ba}_{2,10}\text{Nd}_{0,8}\text{Ce}_{0,10}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ (NC10) ; b) $\text{Ba}_{2,10}\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,10}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ (LC10) ; c) $\text{Ba}_{2,15}\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,15}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ (NC15) et d) $\text{Ba}_{2,15}\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,15}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ (LC15). *Diffractation des rayons X sur poudre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). En rouge le diagramme expérimental, en noir le diagramme calculé et en bleu le diagramme différence.*

Ci-après les positions et déplacements atomiques des affinements Rietveld sur poudre en diffraction des rayons X dans le groupe d'espace P4/mbm des solutions solides « LC » (Tableau A.4) et « NC » (Tableau A.5).

LC5	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3394(1)	0,1803(1)	0,5	100	1,714(34)
La/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	90/5/5	1,504(29)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,676(41)
Nb(2) <i>8i</i>	0,0749(1)	0,2146(1)	0	80/20	1,216(21)
O(1) <i>2c</i>	0,5000(0)	0	0,5	100	3,384(91)
O(2) <i>4g</i>	0,2175(4)	0,2824(4)	0	100	3,384(91)
O(3) <i>16l</i>	0,1361(5)	0,0638(6)	0,0519(34)	100	3,384(91)
O(4) <i>8i</i>	0,3436(5)	0,0062(4)	0	100	3,384(91)
O(5) <i>8j</i>	0,0746(6)	0,2006(5)	0,5	100	3,384(91)
LC7	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3396(1)	0,1801(1)	0,5	100	2,155(33)
La/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	86/7/7	1,975(28)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,984(40)
Nb(2) <i>8i</i>	0,0747(1)	0,2146(1)	0	80/20	1,680(21)
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	4,050(87)
O(2) <i>4g</i>	0,2174(4)	0,2826(4)	0	100	4,050(87)
O(3) <i>16l</i>	0,1365(4)	0,0636(5)	0,0455(37)	100	4,050(87)
O(4) <i>8i</i>	0,3436(4)	0,0067(4)	0	100	4,050(87)
O(5) <i>8j</i>	0,0745(5)	0,2015(4)	0,5	100	4,050(87)
LC10	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3397(1)	0,1808(1)	0,5	100	1,885(32)
La/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	80/10/10	2,052(29)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,820(40)
Nb(2) <i>8i</i>	0,07442(8)	0,21461(7)	0	80/20	1,444(20)
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	3,812(89)
O(2) <i>4g</i>	0,2171(4)	0,2829(4)	0	100	3,812(89)
O(3) <i>16l</i>	0,1364(4)	0,0647(5)	0,0287(58)	100	3,812(89)
O(4) <i>8i</i>	0,3438(4)	0,0057(4)	0	100	3,812(89)
O(5) <i>8j</i>	0,0755(5)	0,2019(4)	0,5	100	3,812(89)
LC15	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3391(1)	0,1803(1)	0,5	100	1,982(32)
La/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	70/15/15	1,753(27)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,944(39)
Nb(2) <i>8i</i>	0,0746(1)	0,2147(1)	0	80/20	1,378(20)
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	3,812(84)
O(2) <i>4g</i>	0,2163(4)	0,2838(4)	0	100	3,812(84)
O(3) <i>16l</i>	0,1369(4)	0,0640(5)	0,0556(29)	100	3,812(84)
O(4) <i>8i</i>	0,3434(4)	0,0056(4)	0	100	3,812(84)
O(5) <i>8j</i>	0,0733(5)	0,2024(4)	0,5	100	3,812(84)

Tableau A.5 : Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques issus des affinements Rietveld dans le groupe d'espace P4/mbm de la solution solide « LaCe ».

Diffraction des rayons X sur poudre ($\lambda=1,54056$ Å).

NC2	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3384(2)	0,1796(2)	0,5	100	1,901(39)
Nd/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	96/2/2	2,204(35)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,561(46)
Nb(2) <i>8i</i>	0,0741(1)	0,2136(1)	0	80/20	1,387(25)
O(1) <i>2c</i>	0,5000(0)	0	0,5	100	5,573(122)
O(2) <i>4g</i>	0,2191(5)	0,2809(5)	0	100	5,573(122)
O(3) <i>16l</i>	0,1356(6)	0,0620(7)	0,0585(41)	100	5,573(122)
O(4) <i>8i</i>	0,3447(5)	0,0030(5)	0	100	5,573(122)
O(5) <i>8j</i>	0,0744(6)	0,1980(5)	0,5	100	5,573(122)
NC5	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3386(2)	0,1798(2)	0,5	100	1,606(34)
Nd/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	90/5/5	1,940(31)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,442(41)
Nb(2) <i>8i</i>	0,0741(1)	0,2134(1)	0	80/20	1,194(22)
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	4,647(101)
O(2) <i>4g</i>	0,2177(5)	0,2823(5)	0	100	4,647(101)
O(3) <i>16l</i>	0,1358(5)	0,0626(6)	0,0509(38)	100	4,647(101)
O(4) <i>8i</i>	0,3446(5)	0,0046(4)	0	100	4,647(101)
O(5) <i>8j</i>	0,0738(6)	0,1987(5)	0,5	100	4,647(101)
NC7	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3387(2)	0,1800(1)	0,5	100	1,756(32)
Nd/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	86/7/7	2,263(30)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,592(40)
Nb(2) <i>8i</i>	0,0741(1)	0,2137(1)	0	80/20	1,357(21)
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	4,619(94)
O(2) <i>4g</i>	0,2179(4)	0,2821(4)	0	100	4,619(94)
O(3) <i>16l</i>	0,1361(5)	0,0637(6)	0,0514(36)	100	4,619(94)
O(4) <i>8i</i>	0,3443(4)	0,0049(4)	0	100	4,619(94)
O(5) <i>8j</i>	0,0735(5)	0,1983(4)	0,5	100	4,619(94)
NC10	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3384(2)	0,1796(2)	0,5	100	1,613(33)
Nd/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	80/10/10	1,973(30)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,404(40)
Nb(2) <i>8i</i>	0,0741(8)	0,2137(7)	0	80/20	1,163(22)
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	4,390(96)
O(2) <i>4g</i>	0,2175(4)	0,2825(4)	0	100	4,390(96)
O(3) <i>16l</i>	0,1356(5)	0,0639(6)	0,0594(32)	100	4,390(96)
O(4) <i>8i</i>	0,3443(5)	0,0047(4)	0	100	4,390(96)
O(5) <i>8j</i>	0,0726(5)	0,1998(4)	0,5	100	4,390(96)

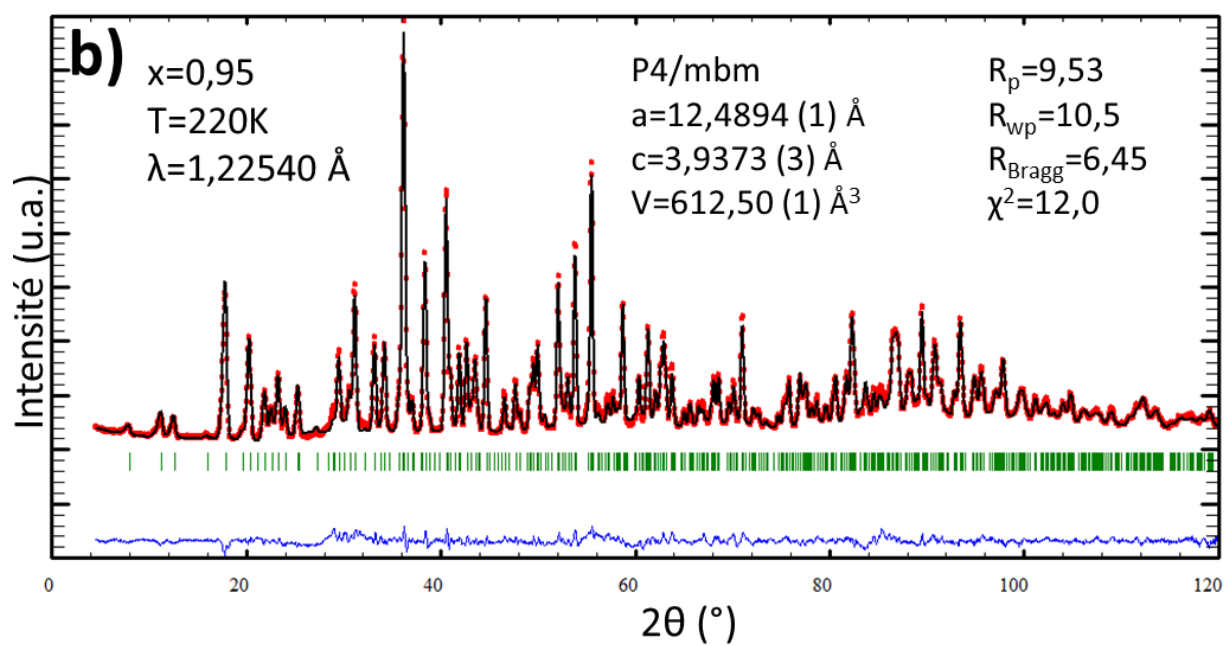
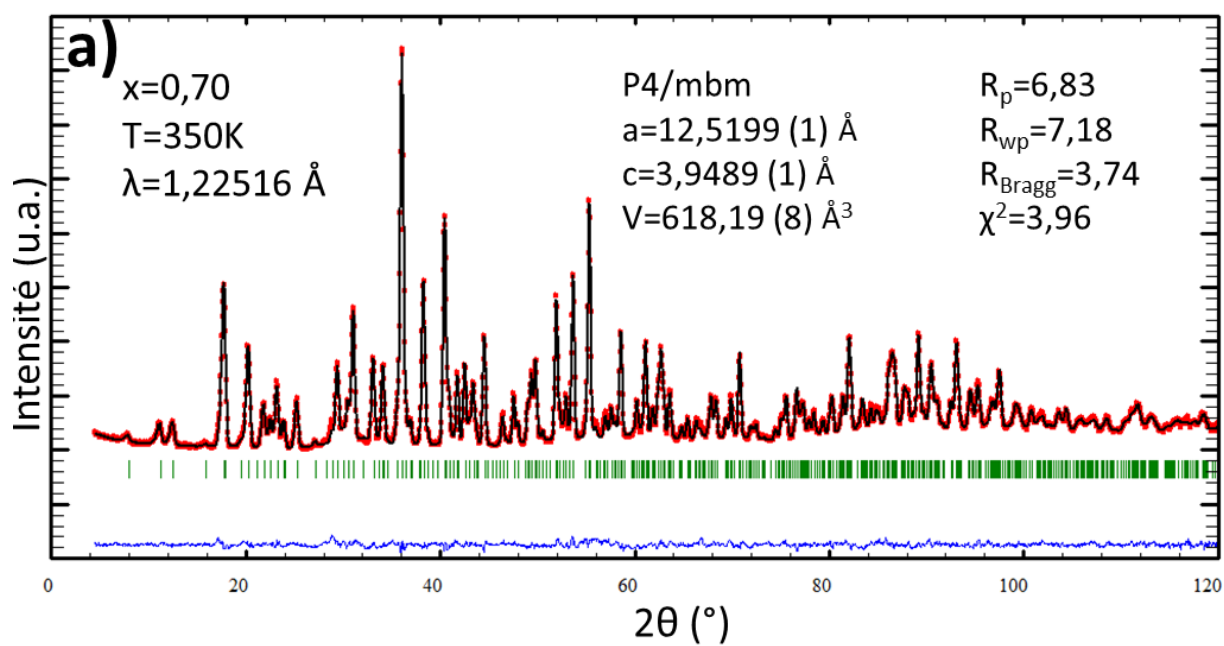
NC15	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3383(2)	0,1795(2)	0,5	100	1,705(32)
Nd/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	70/15/15	2,005(29)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,414(38)
Nb(2) <i>8i</i>	0,0741(1)	0,2139(1)	0	80/20	1,187(20)
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	4,368(92)
O(2) <i>4g</i>	0,2177(4)	0,2823(4)	0	100	4,368(92)
O(3) <i>16l</i>	0,1363(5)	0,0641(6)	0,0529(34)	100	4,368(92)
O(4) <i>8i</i>	0,3443(4)	0,0049(4)	0	100	4,368(92)
O(5) <i>8j</i>	0,0737(5)	0,2004(4)	0,5	100	4,368(92)
NC20	x	y	z	Occ	B _{ISO} (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	0,3382(2)	0,1794(2)	0,5	100	1,901(39)
Nd/Ba/Ce(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	60/20/20	1,791(32)
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80/20	1,393(44)
Nb(2) <i>8i</i>	0,0747(1)	0,2135(1)	0	80/20	1,092(23)
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100	4,362(104)
O(2) <i>4g</i>	0,2166(5)	0,2834(5)	0	100	4,362(104)
O(3) <i>16l</i>	0,1391(5)	0,0627(6)	0,0557(37)	100	4,362(104)
O(4) <i>8i</i>	0,3444(5)	0,0049(4)	0	100	4,362(104)
O(5) <i>8j</i>	0,0720(6)	0,2023(5)	0,5	100	4,362(104)

Tableau A.6 : Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques issus des affinements Rietveld dans le groupe d'espace P4/mbm de la solution solide « NdCe ».

Diffraction des rayons X sur poudre ($\lambda=1,54056$ Å).

A.4.3 Résultats supplémentaires de diffraction neutronique sur poudre

Ci-après sont fournis les thermodiffractogrammes des neutrons affinés par la méthode Rietveld en P4/mbm des composés Nd70 et Nd95 à 350K, 300K et 220K (Figure A.7).



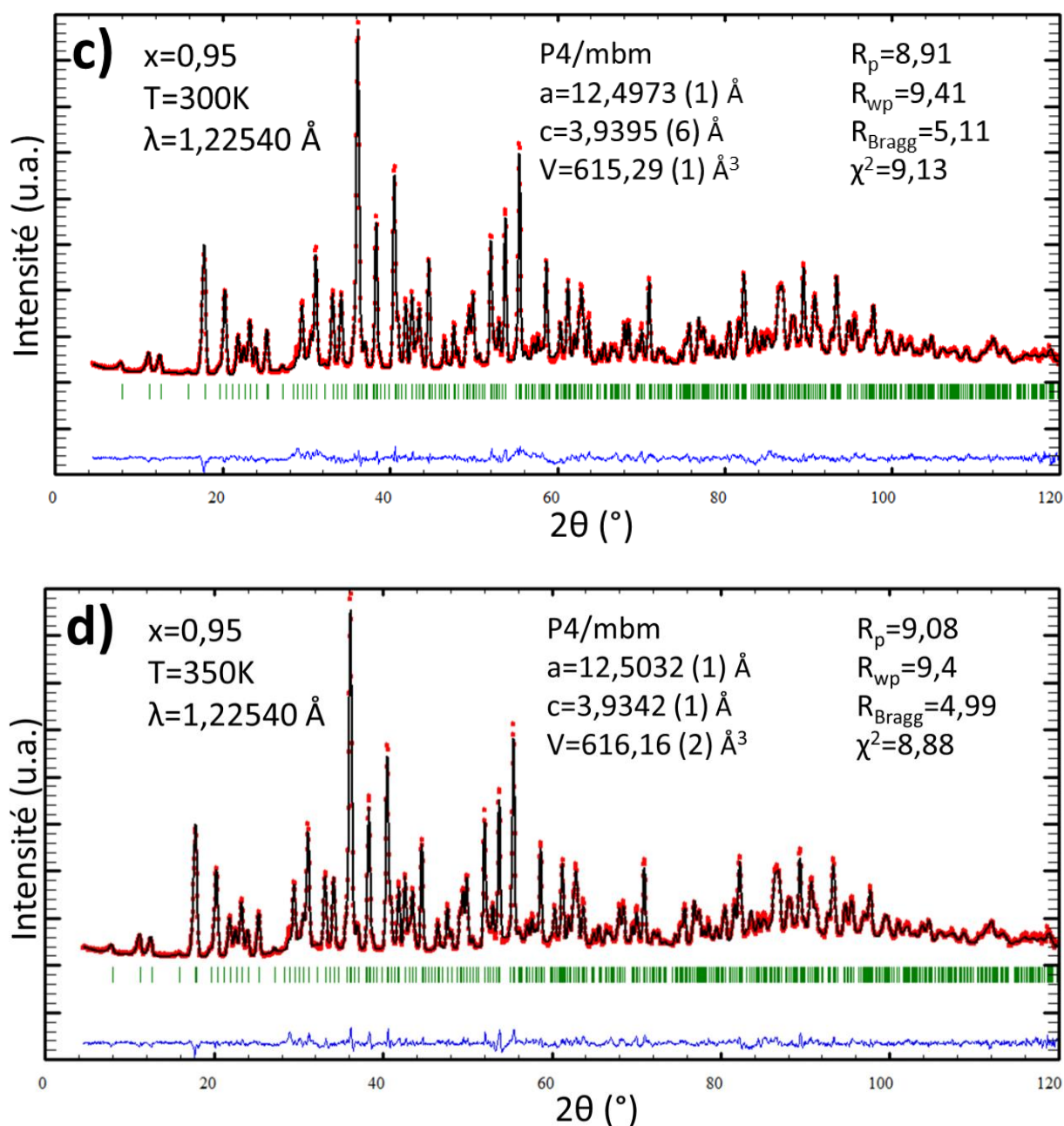


Figure A.7 : Thermodiffractogrammes des neutrons des composés Nd70 a) à 350K ; puis Nd95 : b) à 220K, c) à 300K (réchauffement) et d) à 350K. Enregistrements sur le spectromètre 3T2 au LLB, CEA Saclay. Diagrammes de diffusion neutronique expérimental (points rouges), simulé (ligne noire) et différence (ligne bleue).

Ci-après les positions atomiques (Tableau A.7) et déplacements atomiques anisotropes (Tableau A.7) des affinements Rietveld sur poudre en thermodiffraction des neutrons dans le groupe d'espace P4/mbm de la solution solide « Nd_x ».

Nd95-10K	x	y	z	Occ
Ba(1) <i>8j</i>	0,3378(2)	0,1782(2)	0,5	100
Nd(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	95/5
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80,05/19,05
Nb(2) <i>8i</i>	0,0741(1)	0,2134(1)	0	80,05/19,05
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100
O(2) <i>4g</i>	0,2176(2)	0,2824(2)	0	100
O(3) <i>16l</i>	0,1349(3)	0,0644(3)	0,0649(14)	100
O(4) <i>8i</i>	0,3420(2)	0,0065(2)	0	100
O(5) <i>8j</i>	0,0759(4)	0,1977(3)	0,5	100
Nd95-220K	x	y	z	Occ
Ba(1) <i>8j</i>	0,3376(2)	0,1784(2)	0,5	100
Nd(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	95/5
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80,05/19,05
Nb(2) <i>8i</i>	0,0739(1)	0,2139(1)	0	80,05/19,05
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100
O(2) <i>4g</i>	0,2180(2)	0,2821(2)	0	100
O(3) <i>16l</i>	0,1353(3)	0,0658(3)	0,0596(22)	100
O(4) <i>8i</i>	0,3421(2)	0,0068(2)	0	100
O(5) <i>8j</i>	0,0764(4)	0,1981(2)	0,5	100
Nd95-300K	x	y	z	Occ
Ba(1) <i>8j</i>	0,3376(2)	0,1784(2)	0,5	100
Nd(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	95/5
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80,05/19,05
Nb(2) <i>8i</i>	0,0739(1)	0,21392(13)	0	80,05/19,05
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100
O(2) <i>4g</i>	0,2180(2)	0,2821(2)	0	100
O(3) <i>16l</i>	0,1353(3)	0,0658(3)	0,0596(22)	100
O(4) <i>8i</i>	0,3421(2)	0,0068(2)	0	100
O(5) <i>8j</i>	0,0764(4)	0,1981(2)	0,5	100
Nd95-350K	x	y	z	Occ
Ba(1) <i>8j</i>	0,3375(3)	0,1795(3)	0,5	100
Nd(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	95/5
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	80,05/19,05
Nb(2) <i>8i</i>	0,0741(1)	0,2139(1)	0	80,05/19,05
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100
O(2) <i>4g</i>	0,2180(2)	0,2820(2)	0	100
O(3) <i>16l</i>	0,1349(3)	0,0646(3)	0,0585(20)	100
O(4) <i>8i</i>	0,3425(2)	0,0069(2)	0	100
O(5) <i>8j</i>	0,0765(4)	0,1982(2)	0,5	100

Nd70-10K	x	y	z	Occ
Ba(1) <i>8j</i>	0,3349(2)	0,1761(1)	0,5	100
Nd(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	70/30
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	83/17
Nb(2) <i>8i</i>	0,0737(1)	0,2136(1)	0	83/17
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100
O(2) <i>4g</i>	0,2180(1)	0,2820(1)	0	100
O(3) <i>16l</i>	0,1352(3)	0,0661(3)	0,0546(30)	100
O(4) <i>8i</i>	0,3432(2)	0,0068(2)	0	100
O(5) <i>8j</i>	0,0764(4)	0,1985(2)	0,5	100
Nd70-350K	x	y	z	Occ
Ba(1) <i>8j</i>	0,3371(2)	0,1799(20)	0,5	100
Nd(2) <i>2b</i>	0	0	0,5	70/30
Nb(1) <i>2d</i>	0,5	0	0	83/17
Nb(2) <i>8i</i>	0,0742(1)	0,2137(1)	0	83/17
O(1) <i>2c</i>	0,5	0	0,5	100
O(2) <i>4g</i>	0,2178(1)	0,2822(1)	0	100
O(3) <i>16l</i>	0,1352(2)	0,0658(2)	0,0537(21)	100
O(4) <i>8i</i>	0,3430(2)	0,0067(2)	0	100
O(5) <i>8j</i>	0,0760(3)	0,1997(2)	0,5	100

Tableau A.7 : Positions atomiques des affinements Rietveld en P4/mbm sur poudre issus de la thermodiffraction neutronique sur 3T2 (LLB, Saclay) des échantillons Nd95 et Nd70 à différentes températures.

Nd70-10K	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)	B ₁₃ (Å ²)	B ₂₃ (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	15(2)	15(2)	-37(17)	17(2)	0	0
Nd(2) <i>2b</i>	9(1)	9(1)	28(19)	0	0	0
Nb(1) <i>2d</i>	8(1)	8(1)	190(24)	0	0	0
Nb(2) <i>8i</i>	0(1)	0(1)	111(10)	-3(1)	0	0
O(1) <i>2c</i>	61(3)	61(3)	151(37)	42(4)	0	0
O(2) <i>4g</i>	7(1)	7(1)	200(23)	6(2)	0	0
O(3) <i>16l</i>	48(2)	5(2)	651(93)	16(2)	67(12)	62(11)
O(4) <i>8i</i>	1(1)	7(1)	480(19)	-2(1)	0	0
O(5) <i>8j</i>	144(4)	46(2)	62(15)	-52(3)	0	0
Nd70-350K	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)	B ₁₃ (Å ²)	B ₂₃ (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	16(2)	16(2)	127(20)	10(2)	0	0
Nd(2) <i>2b</i>	15(1)	15(1)	170(21)	0	0	0
Nb(1) <i>2d</i>	13(1)	13(1)	242(24)	0	0	0
Nb(2) <i>8i</i>	5(1)	10(1)	142(9)	-2(1)	0	0
O(1) <i>2c</i>	64(3)	64(3)	101(32)	26(3)	0	0
O(2) <i>4g</i>	16(1)	16(1)	262(23)	1(2)	0	0
O(3) <i>16l</i>	40(2)	8(2)	343(67)	12(1)	33(7)	18(6)
O(4) <i>8i</i>	9(1)	10(1)	490(18)	-3(1)	0	0
O(5) <i>8j</i>	118 (3)	50(2)	86(14)	-40(2)	0	0

Nd95-10K	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)	B ₁₃ (Å ²)	B ₂₃ (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	7(2)	7(2)	-6(21)	5(2)	0	0
Nd(2) <i>2b</i>	14(1)	14(1)	65(22)	0	0	0
Nb(1) <i>2d</i>	9(1)	9(1)	162(27)	3(2)	0	0
Nb(2) <i>8i</i>	-2(1)	8(1)	103(11)	-4(1)	0	0
O(1) <i>2c</i>	64(4)	64(4)	52(39)	39(5)	0	0
O(2) <i>4g</i>	8(2)	8(2)	199(26)	-1(2)	0	0
O(3) <i>16l</i>	61(3)	5(2)	349(60)	25(2)	106(10)	35(7)
O(4) <i>8i</i>	6(2)	4(2)	562(24)	-1(2)	0	0
O(5) <i>8j</i>	154(5)	54(3)	18(17)	-66(3)	0	0
Nd95-220K	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)	B ₁₃ (Å ²)	B ₂₃ (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	23(20)	23(20)	45(26)	9(14)	0	0
Nd(2) <i>2b</i>	19(2)	19(2)	119(26)	0	0	0
Nb(1) <i>2d</i>	12(2)	12(2)	201(31)	0	0	0
Nb(2) <i>8i</i>	3(1)	3(1)	162(13)	-6(1)	0	0
O(1) <i>2c</i>	72(4)	72(4)	-13(39)	43(5)	0	0
O(2) <i>4g</i>	11(2)	11(2)	181(27)	-6(2)	0	0
O(3) <i>16l</i>	52(3)	3(2)	483(77)	20(2)	89(12)	33(9)
O(4) <i>8i</i>	7(2)	8(2)	580(26)	-2(2)	0	0
O(5) <i>8j</i>	141(5)	46(3)	31(18)	-62(3)	0	0
Nd95-300K	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)	B ₁₃ (Å ²)	B ₂₃ (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	17(2)	17(2)	74(24)	10(2)	0	0
Nd(2) <i>2b</i>	20(1)	20(1)	127(24)	0	0	0
Nb(1) <i>2d</i>	12(1)	12(1)	197(28)	3(2)	0	0
Nb(2) <i>8i</i>	2(1)	2(1)	141(12)	-5(1)	0	0
O(1) <i>2c</i>	65(4)	66(4)	37(38)	37(4)	0	0
O(2) <i>4g</i>	9(2)	9(2)	194(25)	-4(2)	0	0
O(3) <i>16l</i>	50(3)	6(2)	488(80)	20(2)	77(11)	33(9)
O(4) <i>8i</i>	4(2)	9(2)	590(24)	-3(2)	0	0
O(5) <i>8j</i>	131(4)	52(3)	14(16)	-58(3)	0	0
Nd95-350K	B ₁₁ (Å ²)	B ₂₂ (Å ²)	B ₃₃ (Å ²)	B ₁₂ (Å ²)	B ₁₃ (Å ²)	B ₂₃ (Å ²)
Ba(1) <i>8j</i>	21(2)	21(2)	37(24)	10(2)	0	0
Nd(2) <i>2b</i>	22(2)	22(2)	91(23)	0	0	0
Nb(1) <i>2d</i>	11(2)	11(2)	255(30)	3(2)	0	0
Nb(2) <i>8i</i>	4(1)	4(1)	155(12)	-5(1)	0	0
O(1) <i>2c</i>	60(4)	60(4)	68(39)	35(4)	0	0
O(2) <i>4g</i>	11(2)	11(2)	276(29)	-4(2)	0	0
O(3) <i>16l</i>	52(3)	6(2)	342(73)	15(2)	61(10)	19(8)
O(4) <i>8i</i>	5(2)	14(2)	528(24)	-5(2)	0	0
O(5) <i>8j</i>	123(4)	48(3)	59(18)	-45(3)	0	0

Tableau A.8 : Déplacements atomiques anisotropes issus des affinements Rietveld en P4/mbm sur poudre en thermodiffraction neutronique sur 3T2 (LLB, Saclay) des échantillons Nd95 et Nd70 à différentes températures.

A.5 Etudes structurales sur monocristaux

A.5.1 Principes et méthodes des études structurales par diffraction des rayons sur monocristaux

Collaboration Stanislav Pechev, service de diffraction des rayons X de l'ICMCB.

La technique de diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal est utilisée pour déterminer la structure cristalline des cristaux obtenus et préalablement préparés.

Les cristaux de TTB lanthane ont été étudiés (intensités et profils de chaque réflexion) à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4-cercles Nonius Kappa CCD comportant une source de rayons X et un monochromateur à lame de graphite permettant de sélectionner la longueur d'onde ($\lambda=0,71073\text{\AA}$) de la radiation $K\alpha$ du molybdène. Le terme 4-cercle est attribué aux 3 axes de rotation (φ , κ , ω) du cristal et au quatrième axe 2θ pour positionner le détecteur des rayons X (Figure A. 8). Dans notre étude, ce détecteur bidimensionnel est placé à une distance de 30mm du cristal.

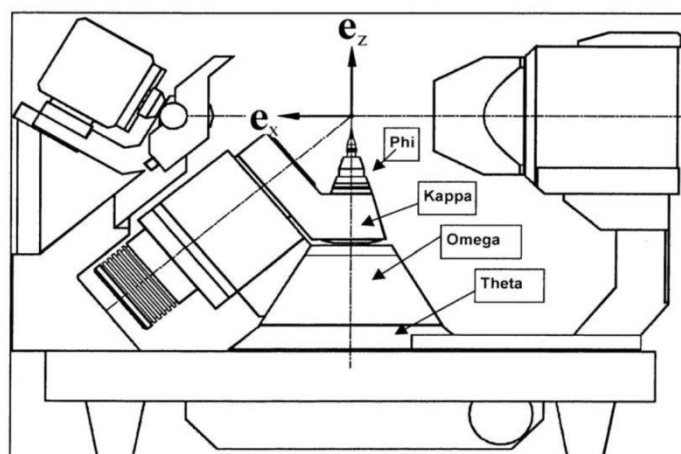


Figure A.8 : Représentation schématique du diffractomètre automatique à 4-cercles en géométrie Kappa.

L'avantage d'un diffractomètre automatique est de pouvoir mettre en position de diffraction les plans réticulaires d'un monocristal afin de mesurer les intensités diffractées. Ceci suppose la détermination de la géométrie du cristal et l'établissement d'une matrice d'orientation qui permet de relier cette géométrie à celle du goniomètre. La caméra montée directement sur l'appareil est dirigée vers le cristal qui est visualisé sur un écran facilitant le centrage du cristal.

Après enregistrement des réflexions par le détecteur, la réduction des données est réalisée en utilisant la chaîne de programme Denzo [4] ou EvalCCD [5], et les intensités collectées sont corrigées (les rayons diffractés dépendant du chemin parcouru dans le cristal) par une correction d'absorption de type multiscan à l'aide du programme Scalepack [4] ou SADABS [6] respectivement.

Une fois les données enregistrées, la structure et donc les positions atomiques (ici dans les groupes d'espaces P4/mbm et P4bm) est affinée à l'aide du logiciel ShelXL.

A.5.2 Principes et méthodes des études structurales par diffraction des neutrons sur monocristaux

La technique de diffraction neutronique (DN) sur monocristal est utilisée pour déterminer aussi bien la structure cristalline que magnétique des cristaux. Les mesures ont été réalisées au sein du LLB, au CEA de Saclay, sur le goniospectromètre 5C2. Dans notre cas les cristaux étant paramagnétiques, le principal intérêt de l'utilisation de la diffraction neutronique réside en deux points : utilisation d'un contraste différent suivant les atomes et donc une parfaite complémentarité avec les études DRX mais aussi et surtout la détermination (beaucoup) plus fine du réseau anionique. Ce dernier étant fortement suspecté d'être particulièrement impacté par la modulation, la diffraction neutronique relève donc d'un intérêt particulier.

Le cristal de TTB lanthane a été étudié (intensités et profils de chaque réflexion) à l'aide d'un diffractomètre automatique *centric Eulerian cradle* comportant une source de neutrons « chauds » et un monochromateur Cu 220 de longueur d'onde $\lambda=0,835 \text{ \AA}$. Le système expérimental est doté d'un détecteur ^3He .

A.6 Etudes diélectriques

A.6.1 Mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe

Les faces parallèles de l'échantillon (céramique ou cristal) sont préalablement polies puis recouvertes d'électrodes conductrices d'or par pulvérisation cathodique afin de former un condensateur plan, utilisable pour les mesures diélectriques.

L'étude diélectrique se fait en plaçant l'échantillon dans une cellule de mesure, une enceinte métallique en inox ou en PPMS (*Collaboration Rodolphe Decourt, service mesures électriques*) de la manière suivante :

- Une face de l'échantillon est collée sur un support métallique à l'aide de laque d'argent et sur l'autre face sont collés des fils d'argent de diamètre 0,05mm pour assurer le contact électrique avec la sonde de mesure.
- Les rampes thermiques lors des mesures diélectriques dans la cellule en inox ou au PPMS sont programmées avec un Eurotherm ou un programme interne au PPMS, respectivement, et les températures sont enregistrées sur un Keithley 2100. Dans le cas de la cellule inox, La régulation thermique est assurée par un four placé à l'intérieur de la cellule en inox. Le contact thermique est métallique avec des capteurs de température, et deux sondes platine Pt100 (une de régulation du four et une pour la mesure de température de l'échantillon). Cette installation assure un gradient thermique linéaire de bonne qualité pour des rampes thermiques allant de $0,5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ et $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure A.9). dans le cas du PPMS, les rampe sont très (très !) bien contrôlées et vont de $0,1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ à $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ avec l'utilisation d'un flux d'hélium liquide.

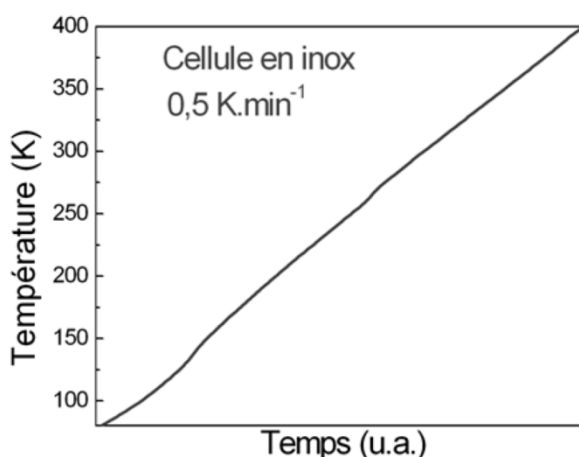


Figure A.9 : Courbe de température en fonction du temps lors des mesures diélectriques en cellules inox à $0,5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

- Lors de l'utilisation de cellules thermostatées en inox, celles-ci sont couplées à une pompe à vide primaire. Avant les mesures diélectriques, l'humidité dans les échantillons a été éliminée par chauffage sous vide jusqu'à 400K durant 30 minutes. L'enceinte de mesure est ensuite remplie d'hélium qui est un bon fluide caloporteur. Dans le cas des mesures en PPMS, celles-ci sont également réalisées sous un vide primaire.
- Les mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisées dans la gamme de température comprise entre 80K et 400K dans les cellules en inox en utilisant l'azote liquide comme liquide réfrigérant, et entre 4K (hélium gazeux) et 350K au PPMS avec l'hélium liquide comme agent réfrigérant.

- Le pont d'impédance utilisé pour les mesures diélectriques en cellule inox et en PPMS est un impédancemètre Hewlett-Packard HP4194A. Ceux-ci mesurent usuellement tous les 2K la capacité C (en Farad F) et les pertes diélectriques à cent fréquences de 100Hz à 1MHz (en échelle logarithmique). Les conversions en parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique ϵ' et ϵ'' sont faites à l'aide de l'équation I.15.

A.6.2 Polarisation des céramiques

L'opération de polarisation consiste à chauffer le composé diélectrique au voisinage de la température de Curie puis à appliquer un champ électrique, maintenu lors du refroidissement. Les dipôles conservent ainsi leur orientation, parallèle au champ électrique, même lorsque celui-ci est supprimé. Les échantillons sont polarisés sous un champ électrique de 8 kV.cm⁻¹ entre 350K et 100K à l'aide d'un appareillage Stanford Research Systems PS350/5000V-25W. L'échantillon est ensuite court-circuité pour éliminer les charges surfaciques.

A.6.3 Mesures pyroélectriques en cellule en inox

Lors de la mesure, le courant pyroélectrique i (en nano-ampères, nA) est mesuré à l'aide d'un électromètre (Keithley2000) lors de la variation en température. Le courant pyroélectrique des céramiques est ensuite mesuré en réchauffement avec une rampe de 2 K.min⁻¹.

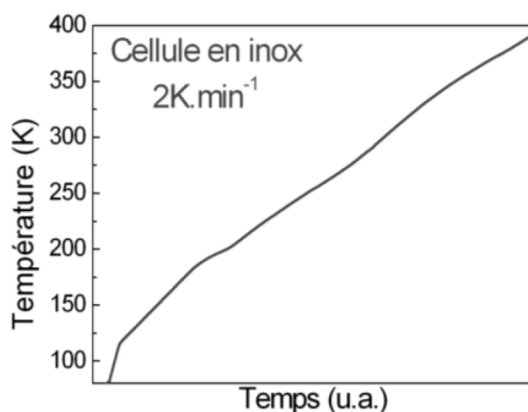


Figure A.10. Courbe de température en fonction du temps lors des mesures diélectriques en cellule inox à 2K.min⁻¹.

Le courant pyroélectrique détectée reste généralement très faible pour les compositions relaxeurs notamment ce qui perturbe la réponse pyroélectrique au déclenchement de l'Eurotherm. C'est pourquoi la dépendance en température du pyrocourant est souvent présentée à partir de 150K. Les différentes tentatives permettent cependant d'isoler les signaux pyroélectriques intrinsèques à la céramique.

A.6.4 Mesures piézoélectriques

Pour les mesures piézoélectriques, l'échantillon est maintenu par des fils d'argent assurant le contact électrique : il peut se mouvoir librement et donc résonner. Ces fils sont fixés avec une laque d'argent. Nous avons utilisé un impédancemètre HP4194A permettant de mesurer les paramètres électriques à la fréquence de résonance. Les mesures piézoélectriques sont enregistrées avec des rampes de 2K.min^{-1} .

A.6.5 Mesures des cycles d'hystérèses ferroélectriques

Les échantillons munis d'électrodes sont placés dans une cellule en quartz, dédiée exclusivement à l'enregistrement des cycles d'hystérésis ferroélectriques. Il est important de préciser que les échantillons utilisés sont les céramiques avec des contacts électriques qui ont déjà subi des mesures diélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques. Les fils d'argent sont avant tout décollés, puis les céramiques sont nettoyées aux ultrasons dans un bain d'éthanol et/ou d'acétone pour enlever toute la laque d'argent, et séchées plusieurs heures à température ambiante. Après les mesures de cycles, cette étape de polissage et de nettoyage a été répétée lorsque les électrodes d'or étaient en partie arrachées, à cause du frottement des pastilles lors de l'installation entre les électrodes en nickel.

Les cycles polarisation-champ électrique sont obtenus sous des hautes tensions pouvant atteindre jusqu'à 2000V au maximum. Après réglage de la haute tension (dans la majorité des cas à 800V), la visualisation des cycles de polarisation $P=f(E)$ et de courant $I=f(E)$ se fait à l'aide d'un oscilloscope cycle HP54602B. Les cycles $I=f(E)$ permettent de régler le réseau de compensation en utilisant la méthode de Sawyer et Tower [7].

A.7 Résultats supplémentaires : céramiques de la solution solide
Ba_{2-x}La_{1-2x}Ce_xFeNb₄O₁₅

		x		
		1*	0,95	0,9
Structure et phases	a (Å)	12,5141	12,5176 (20)	12,5148 (5)
	c (Å)	3,9400	3,9403 (14)	3,9444 (2)
	V (Å ³)	617,01463	617,41	617,77
	χ^2/R_B	1,61/6,2*	1,77/1,42	1,58/1,20
	Phases secondaires	LaNbO ₄	LaNbO ₄ + Ba(FeNbO ₆) ₅	
Fits Curie-Weiss	C (K)	~39000	44365,2 (5,0)	41868,0 (3,5)
	T _{CW} (K)	~-500	-633,1 (10)	-571,1 (10)
	T _d (K)	148	155	154
Fits Vogel-Fulcher	ω_0 (MHz)	X	63(23)	22(11)
	E _a (meV)	X	6,0(0,8)	4,1(2,3)
	T _{VF} (K)	X	72,7(1,0)	76,6(5,5)

Tableau A.9 : Résultats structuraux et diélectriques relatifs à la solution solide Ba_{2-x}La_{1-2x}Ce_xFeNb₄O₁₅.

Bibliographie :

- [1] Site internet <http://xpssimplified.com/elements/cerium.php>
- [2] G. Cagliotti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods*, **3** (1958), 222-228.
- [3] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Cryst.*, **20** (1987), 79-83.
- [4] Z. Otwinowski, Z. W. Minor, *Methods in Enzymology*, **Vol. 276**, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr, R. M. Sweet, New York: Academic Press., (1997), 307-326.
- [5] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Cryst.*, **36** (2003), 220-229.
- [6] Bruker, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2001).
- [7] C. B. Sawyer, C. H. Tower, *Phys. Rev.*, **35** (1930), 269.

Titre : Etude des propriétés diélectriques et structurales de monocristaux et céramiques de structure TTB

Résumé : Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent des niobates de formulation $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Nd) et de structure "Tetragonal Tungsten Bronze" (TTB). Ces travaux se situent à la charnière de la chimie et de la physique des matériaux diélectriques et visent à mettre en relation structure cristalline et propriétés diélectriques. L'étude a été menée sur des TTB élaborés sous forme céramique et monocristalline. Après détermination de conditions optimales de croissance cristalline par fusion de zone en four à image, des sections monocristallines ont été obtenues et caractérisées. Les résultats obtenus suggèrent des liens étroits entre compositions, modulations structurales aperiodiques et comportements diélectriques. Dans le même temps, deux nouvelles solutions solides céramiques ont été explorées, avec des schémas de substitution différents menant notamment à une réflexion très large sur les liens cristalochimie-ferroélectricité dans cette famille de TTB. Ces solutions solides présentent un crossover relaxeur-ferroélectrique, un comportement original et déjà observé dans d'autres solutions solides issues de cette famille de TTB. Des caractérisations avancées (mesures pyro- et piézoélectriques, cycles de polarisation) et des études structurales résolues en composition et en température ont permis d'établir des diagrammes de phases diélectriques montrant l'existence d'un état ferroélectrique métastable. Finalement, la présence d'une modulation structurale bidimensionnelle a pu être confirmée, dans les monocristaux et dans les céramiques, et l'ensemble des résultats obtenus pointent son implication dans les comportements cristalochimiques originaux rencontrés dans ces TTB.

Mots clés : Bronzes quadratiques de tungsten, croissance cristalline, ferroélectriques, relaxeurs, structure modulée, cristalochimie.

Title : Dielectric properties and structural studies of new single crystals and ceramics with TTB structure.

Abstract : The present work deals with $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Nd) niobates crystallizing with the "Tetragonal Tungsten Bronze" (TTB) structure. These researches, at the interface of chemistry and physics of dielectrics, aim at establishing structure / dielectric properties relationships. They were performed on TTB materials elaborated in ceramic and single crystal forms. Following optimization of growth parameters with an image furnace, single crystals were obtained and characterized. The obtained results suggest that composition, aperiodically modulated structure and dielectric behavior are closely tied in TTBs. Meanwhile, two new ceramic solid solutions with different substitutions schemes were investigated, deepening the insight on crystal-chemistry and ferroelectricity of TTBs. These solid solutions exhibit a relaxor-ferroelectric crossover, an original behaviour previously observed in solid solutions derived from the same family of TTB niobates. Advanced physical characterization (ferro-, pyro- and piezoelectric measurements, polarization loops), and composition/temperature resolved structural studies, allowed for the determination of a dielectric phase diagrams showing the presence of a metastable ferroelectric state. Finally, the existence of a two-dimensional structural modulation in single crystals and ceramics has been confirmed, and the whole set of experimental results points towards its implication in the original dielectric behavior observed in these TTBs.

Keywords : Tetragonal tungsten bronzes, crystal growth, ferroelectrics, relaxors, modulated structure, crystal-chemistry.

Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS UPR 9048) 87,
Avenue du Docteur Albert Schweitzer – 33608 Pessac Cedex